N° d'ordre : 241 Série E

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude PAHLER
INGÉNIEUR E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

LA MICROÉLECTRODE D'OR APPLIQUÉE A LA CHIMIE ANALYTIQUE DES PHOSPHATES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 avril 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYÉ . . . . . Président
R. ROHMER, J. BRENET } Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552711_0031

N° d'ordre : 24 Série E

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE

GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude PAHLER
INGÉNIEUR E. N. S. C. S.
LICENCIÉ ÈS-SCIENCES

PREMIÈRE THÈSE

LA MICROÉLECTRODE D'OR APPLIQUÉE A LA CHIMIE ANALYTIQUE DES PHOSPHATES

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 avril 1963 devant la Commission d'Examen :

MM. J. BYÉ . . . . . Président
R. ROHMER, J. BRENET } Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Monsieur le Professeur

Jean BYE

En témoignage de
profonde gratitude.

A ma femme

A mes parents et frère

En témoignage d'affection.

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen: Professeur G. MILLOT.

Doyens honoraires: A.DANJON, A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE.

Professeurs honoraires: Ed.BAUER, P.de BEAUCHAMP, L.BOUNOURE, H. CARTAN, G.CERF, Cl.CHABAUTY, A. CHRETIEN, A.DANJON, J. DENY, Ch.EHRESMANN, G.FOEX, M.FRECHET, H.GAULT, L.HACKSPILL, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, L.NEEL, H.OLLIVIER, G.RIBAUD, E.TERROINE, R.THIRY, H.VILLAT, Et.WOLFF.

Professeurs:

H. WEISS	T.	Physicochimie des Hydrocarbures
G. HUGEL	T.	Chimie du Pétrole
H.J. MARESQUELLE ...	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
L. BOISSELET	T.	Chimie analytique du Pétrole
A. MAILLARD	T.T.P.	Chimie
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.T.P.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie minérale et Chimie physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle PEREY	T.	Chimie nucléaire
Ph. PLUVINAGE	T.	Physique expérimentale
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physique générale
J.L. KOSZUL	T.	Topologie
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe

Professeurs (suite):

H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle GILLET S.	T.T.P.	Paléontologie
Mle GAGNIEU A.	T.T.P.	Botanique
R. THOM	T.	Analyse supérieure
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	P.S.C.	Chimie biologique
J. BRENET	T.T.P.	Chimie physique
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Fr. STEPHAN	P.S.C.	Zoologie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.T.P.	Physique
M. BERGER	T.T.P.	Mathématiques
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	P.S.C.	Physique
J. BOSCHER	P.S.C.	Mécanique des Fluides
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	P.S.C.	Physique
A. ROCHE	P.S.C.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
J. YOCCOZ	T.	Physique théorique
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	P.S.C.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	P.S.C.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique

Maîtres de conférences:

J. PARROD	Chimie
R. WEY	Chimie
J. WUCHER	Physique
Mme D. MAGNAC	Physique
Mme M. BRINI	Chimie
M. DAUNE	Physique
J.P. ADLOFF	Chimie nucléaire
J. GREMILLARD	Mathématiques
G. PERNY	Physique
J. LEVISALLES	Chimie
D. BERNARD	Méthodes Mathématiques de la Physique

Maîtres de conférences (suite):

R. BARO	Physique
G. LAPRAZ	Botanique
H. DANAN	Physique
M. ZISMAN	Mathématiques
L. DANIEL	Physique
F. NORGUET	Mathématiques
P. CHEVALLIER	Physique
J. LERAY	Physique
H. DURANTON	Botanique
R. WEISS	Chimie
P. CARTIER	Mathématiques
J.P. SCHWING	Chimie
M. SIESKIND	Physique
G. MONSCNEGO	Physique mathématique
P. GABRIEL	Mathématiques

Secrétaire: G. SAINT-PE.

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de
CHIMIE MINERALE et de CHIMIE-PHYSIQUE
de la
FACULTE des SCIENCES de l'UNIVERSITE de STRASBOURG
sous la direction de Monsieur le Professeur Jean BYE.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur BYE ma très vive reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans ses laboratoires. Je le remercie des nombreux conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ces travaux et de la sollicitude avec laquelle il m'a guidé dans ces recherches.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail, notamment MM. KOENIG, HOFFER et WECHSLER.

Je remercie Monsieur le Directeur Général des Houillères du Bassin de Lorraine pour l'aide matérielle qu'il m'a accordée ainsi que Monsieur MAGNAN, Ingénieur en Chef et Monsieur EBELIN, Chef de la Division Engrais aux Houillères de Lorraine et parrain de thèse.

Que Messieurs les Professeurs ROHMER et BRENET, Membres du Jury, veuillent bien accepter ici mes remerciements très respectueux.

P L A N

Pages

INTRODUCTION

Préparation et dosage des solutions de phosphate et de bismuth 3

I. P A R T I E

POLAROGRAPHIE à l'ELECTRODE à GOUTTES de MERCURE

A. Principe et rappels théoriques 6
B. Principe du dosage de l'anhydride phosphorique dans un engrais 7
C. Polarographie du fer et du bismuth en milieu perchlorique 8
D. Essais de séparation du fer et du bismuth 9
E. Polarographie du fer et du bismuth en milieu perchlorique en présence de complexon III 10
F. Polarographie du fer et du bismuth en présence de complexon III et d'acétate de sodium 12
G. Applications.
   1. Dosage ampérométrique du bismuth 16
   2. Dosage d'un phosphate pur 17
   3. Dosage d'un phosphate en présence de sulfate ferrique 18
   4. Dosage d'un phosphate en présence d'ions sulfate et d'ions chlorure 20
   5. Dosage de P_2O_5 dans un engrais 21

Conclusion de la 1ère partie 22

II. P A R T I E

VOLTAMPEROMETRIE à une ELECTRODE SOLIDE TOURNANTE

A. Introduction 23
B. Historique 23

C. Etude de la réduction du bismuth à une électrode solide tournante
1. Dispositif expérimental 25
2. Limitations de la plage des potentiels à balayer 28
3. Réduction à l'électrode de platine tournante . 31
4. Réduction à l'électrode d'or tournante 32
Conclusion de la 2ème partie 34

III. P A R T I E

VOLTAMPEROMETRIE du BISMUTH avec une MICROELECTRODE D'OR STATIONNAIRE et VARIATION CONTINUE du POTENTIEL.

PRELIMINAIRES 36
A. Partie théorique 37
B. Partie expérimentale
I. La microélectrode solide 42
II. Appareillage-Montage 43
III. Premières constatations expérimentales.
1. Influence des dimensions de la microélectrode 46
2. Stabilité de l'oscillogramme 48
3. Traitements de l'électrode 48
IV. Voltampérométrie du bismuth en milieu perchlorique
1. Cas où la fréquence de balayage est de 50 p/s 48
2. Cas des fréquences plus faibles: F=0,010 .. 50
a.) Solution d'acide perchlorique non dégazée 50
b.) Solution d'acide dégazée 51
c.) Réduction du bismuth 51
d.) Etude de la surface du pic de dissolution en fonction de la concentration en ions Bi^{+++} 54

IV. P A R T I E

DOSAGES DE P_2O_5.

A. Dosage d'un phosphate analytiquement pur.
1. Cas où la concentration en PO_4^{---} est supérieure à 5.10^{-3} ion g/l 61
2. Cas où la concentration est inférieure à 5.10^{-3} 63
B. Dosage de l'anhydride phosphorique dans un engrais 64
I. Dosage d'un phosphate de sodium en présence de chlorure et de sulfate de sodium (ou ammonium)
1. Méthode de séparation par précipitation de $MgNH_4PO_4$ 65
2. Méthode de séparation par échangeur d'ions. 66
II. Dosage d'un phosphate en présence des anions SO_4^{--} et Cl^- et de cathions tels que Ca^{++} et Fe^{+++}
1. Séparation par précipitation de $MgNH_4PO_4$ .. 69
2. Séparation avec un échangeur d'ions 69
III. Cas particuliers.
1. Dosage d'un phosphate naturel 71
2. Dosage d'un superphosphate 72
Conclusion de la 3ème et 4ème partie 73

V. P A R T I E

APPLICATIONS DIVERSES.

A. Dosage des ions MoO_4^{--} 75
B. Dosage du cuivre à l'état de traces 77
C. Voltampérométrie dans le cas où il y a réduction de deux métaux différents 80
D. Voltampérométrie à intensité imposée 82

CONCLUSIONS 87

Bibliographie 89

- - - -

I N T R O D U C T I O N

Le but de notre travail était d'élaborer une méthode permettant de faire assez rapidement un dosage de l'anhydride phosphorique par polarographie. Par la suite nous avons essayé de voir dans quelle mesure ce dosage pouvait être appliqué industriellement pour la détermination de P_2O_5 dans un phosphate naturel ou un engrais.

Les ions phosphoriques n'étant pas réductibles à l'électrode à gouttes de mercure, il faut faire appel à une méthode indirecte utilisant un réactif réductible qui puisse précipiter quantitativement le phosphate, l'excès de réactif étant ensuite déterminé par une méthode polarographique.

De nombreux chercheurs ont déjà essayé de faire une détermination ampérométrique des phosphates. Les réactifs choisis pour la précipitation sont très variés.

Signalons l'utilisation des sels de plomb par J.S. LIALIKOV (1). Dans ce cas la précipitation doit être faite, d'après V.F. TOROPOVA et G.S. IACOVLEVA (2), dans un domaine de pH bien choisi (entre 6 et 7,5) car $Pb_3(PO_4)_2$ est plus ou moins soluble aussi bien aux fortes, qu'aux faibles valeurs du pH.

KOLTHOFF et COHN (3) proposent l'emploi d'acétate d'uranyle en milieu faiblement acide.

La faible solubilité du phosphate d'argent a aussi fait l'objet de travaux analytiques. Signalons les études de KOLTHOFF (4) et de FLATT et BRUENISHOLZ (5). Il faut dans ce cas opérer en présence d'un tampon car la précipitation est délicate.

HARMS et JANDER (6) ont proposé le perchlorate de bismuthyle qui a ensuite été utilisé par NEUBERGER (7). Ce sel de bismuth a l'avantage d'être très soluble et de ne pas s'hydrolyser. Le dépôt de phosphate qui se forme en milieu perchlorique répond exactement à la formule $BiPO_4$ et il n'y a pas de formation de sels de bismuth basiques insolubles.

KOLTHOFF et COHN (3), estiment que cette méthode présente de nombreux inconvénients:

on ne peut déterminer que des quantités de phosphate relativement élevées, et, mis à part l'ion ClO_4^-, tous les anions interfèrent.

Un dosage ampérométrique de P_2O_5 à l'aide de sels de bismuth a été étudié par O.A. SONGUINA, A.P. VOILOSHINKA et M.T. KOZLOVSKII (8) à l'aide d'une électrode de platine tournante. C'est à notre connaissance le seul travail fait avec une électrode solide pour doser l'ion phosphate , mais nous n'avons pas pu nous procurer les détails expérimentaux.

Pour notre part, nous nous sommes intéressés uniquement au bismuth pour faire ce dosage en utilisant différents montages:

- polarographie à l'électrode à gouttes de mercure
- voltampérométrie à une électrode solide tournante
- voltampérométrie oscillographique avec une électrode stationnaire.

PREPARATION et DOSAGE des SOLUTIONS de BISMUTH et de PHOSPHATE.

A. Préparation.

1. Solution de bismuth.

Le sel de bismuth analytiquement pur trouvé dans le commerce est le nitrate à cinq molécules d'eau. Si on le dissout dans l'acide perchlorique, le titre de la solution reste stable. Pourtant, pour éliminer les ions nitrate qui peuvent être gênants, nous avons préféré préparer une solution de perchlorate de bismuth par dissolution de l'oxyde Bi_2O_3 dans l'acide d'après une recette de AKE OLIN (9). Elle consiste à décomposer le nitrate à 700°C. Dans ces conditions nous obtenons un oxyde qui répond exactement à la formule Bi_2O_3. Il est entièrement soluble dans l'acide perchlorique 3N et peut être utilisé pour la préparation de solutions étalons de bismuth.

2. Solution de phosphate.

Pour éviter la formation facile d'organismes vivants, nous avons opté pour un phosphate disodique "Sörensen" de Merck que nous avons mis en solution perchlorique afin d'avoir un titre stable. En effet, les solutions de phosphate d'ammonium se conservent moins bien car l'élément azote crée un milieu encore plus favorable à ces organismes. Le phosphate de potassium a été rejeté vu l'insolubilité du perchlorate de potassium.

B. Méthodes de dosage.

I. Solutions de bismuth.

a) Méthode volumétrique.

C'est une méthode mettant à profit la formation d'un chélate par le complexon III ou E.D.T.A. (éthylène diamine tétraacétate de sodium). L'indicateur utilisé est le violet de pyrocatéchine.

Les dosages sont faits à un pH compris entre 2 et 4. La concentration en bismuth ne doit pas dépasser 50 mg dans 100 cc de solution pour que le virage soit net.

Notons que la présence de fer gêne car la coloration jaune finale est masquée par la couleur jaune du chélate ferrique.

Ce dosage est certainement le plus simple et le plus rapide de tous les dosages connus du bismuth. 1 cc de complexon 0,1 M correspond à 20,90 mg de Bi.

b) Méthode gravimétrique.

Elle consiste à précipiter quantitativement le bismuth par un phosphate et on pèse le précipité obtenu. La prise d'essai contient environ 100 à 200 mg de Bi dans 50 CC. Le bismuth est en solution perchlorique environ M/10 dans laquelle on ajoute un excès de Na_2HPO_4 lui aussi en milieu perchlorique.

$$Bi^{+++} + PO_4^{---} \longrightarrow BiPO_4$$

Mode opératoire: On commence par faire bouillir séparément les deux solutions contenant le phosphate et le bismuth. La solution bouillante de phosphate est alors introduite goutte à goutte dans la solution bouillante de bismuth en agitant constamment. Le précipité obtenu grimpe facilement aux parois. Pour éviter cette difficulté nous avons remarqué

qu'il était intéressant d'ajouter un très gros excès de phosphate, de l'ordre de 100%. On laisse alors mûrir le précipité durant une journée à 40°C et on filtre à chaud sur papier sans cendres. Après lavage à l'eau chaude, on incinère dans un creuset taré. Le tout est calciné jusqu'à constance de poids en ayant soin de ne pas dépasser 800°C. Par analyse thermogravimétrique nous avons vérifié que le précipité n'est pas encore altéré à cette température. La quantité X de Bi contenue dans la prise d'essai se déduit du poids Y de précipité par la relation

$$X = 0,6876\ Y$$

2. Solutions de phosphate.

a) Gravimétrie par précipitation de $BiPO_4$.

La méthode décrite dans le paragraphe précédent est inversement applicable pour doser un phosphate. Il suffit de précipiter le phosphate par un excès de bismuth et de peser le précipité obtenu.

b) Gravimétrie par précipitation de $MgNH_4PO_4$.

Cette méthode très précise a été employée pour vérifier le titre en P_2O_5 du sel disodique"Sörensen". Ce sel très pur est légèrement plus hydraté que ne l'indique la formule $Na_2HPO_4 + 2H_2O$.

I. P A R T I E

POLAROGRAPHIE à l'ELECTRODE

à GOUTTES de MERCURE

POLAROGRAPHIE à l'ELECTRODE à GOUTTES de MERCURE.

A. Principe et rappels théoriques.

Le mot "polarographie" est réservé à l'étude des courbes tension-courant quand on utilise une électrode de mercure gouttante employée pour la première fois par HEYROVSKY. Lorsque l'on impose une tension variable entre une électrode de mercure et une contre-électrode plongeant toutes deux dans une solution contenant des ions réductibles ou oxydables en présence d'un électrolyte de support indifférent, on obtient, une courbe tension-courant dont l'aspect est représenté figure 1.

Figure N° 1

Elle présente deux paliers d'intensité. Le palier A correspond au courant résiduel i_r et le palier B au courant limite i_l qui se confond pratiquement avec le courant de diffusion i_d, proportionnel à la concentration de la matière électroactive. L'équation du polarogramme peut, pour les ions métalliques simples, se mettre avec une très bonne approximation sous la forme

$$E_e = E_{\frac{1}{2}} - \frac{0,0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

E_e étant le potentiel de la goutte et $E_{\frac{1}{2}}$ le potentiel de demi-vague qui correspond à l'abcisse du point d'inflexion de la courbe. Ce potentiel est caractéristique pour un ion

dans un milieu déterminé. Il ne dépend pas de la concentration de la matière électroactive et il a une signification thermodynamique. VAN STACKELBERG et LINGANE ont montré que

$$E_{\frac{1}{2}} = E^{\circ}_{M} + E_S + \frac{0,059I}{n} \log C_s.f_s$$

C_s : solubilité du métal dans le mercure

f_s : coefficient d'activité

E_S : f.e.m. de la cellule M (s) / M^{n+} / M $(Hg)_{sat.}$

E°_{M} : potentiel standard du métal.

B. Principe du dosage de l'anhydride phosphorique dans un engrais.

On fait généralement une attaque de l'échantillon à l'acide chlorhydrique. On obtient alors une solution contenant les acides phosphorique, nitrique, sulfurique et chlorhydrique ainsi que les métaux qui se trouvent dans l'engrais, notamment le fer, le calcium, le potassium, le sodium, l'aluminium et le magnésium. Après dilution dans l'acide perchlorique normal, on précipite le phosphate par un excès de perchlorate de bismuth, l'excès de bismuth étant ensuite dosé par polarographie. Il est évident que tous les métaux énumérés sont présents dans la cellule électrolytique. Le plus gênant est le fer qui interfère en milieu perchlorique avec la vague du bismuth. La concentration du fer peut atteindre 10 % de Fe_2O_3 dans un engrais et par conséquent un premier travail de séparation s'imposait. Comme nous le montrerons plus loin, les ions SO_4^{--} et Cl^- gênent eux aussi car ils provoquent la formation de sels de bismuth basiques insolubles.

C. Polarographie du bismuth et du fer trivalent en milieu perchlorique.

1. Appareillage.

Nous utilisons un polarographe MECI à enregistrement automatique. La vitesse de polarisation est de 200 mV par minute. La sensibilité de l'appareil peut varier de 1 à 100 microampères sur une échelle de 250 mm. Nous utilisons une cellule avec une contre-électrode à calomel saturée.

Remarque: Il est important de ne pas introduire d'ions Cl^- dans le pont d'agar-agar qui relie la cellule à l'électrode de référence. Même en milieu acide concentré, l'ion chlorure qui diffuse du pont vers la solution y crée un trouble qui fausse les mesures. Un pont fait au nitrate de sodium 4N nous a donné satisfaction. Il est impossible de réaliser un pont au perchlorate de sodium.

2. Vagues du bismuth en milieu perchlorique.

En milieu perchlorique la forme de la vague de réduction du bismuth et son potentiel de demi-onde varient beaucoup en fonction du pH. Dans une solution N/10 et en présence de 0,01 % de gélatine nous obtenons une belle vague dont $E_{\frac{1}{2}} = -0,08$ volt.

Pour étudier l'influence du pH nous avons fait les essais suivants dans une solution de $NaClO_4$ M/10 en présence de 0,01 % de gélatine. Suivant la concentration en acide nous obtenons les résultats suivants:

Concentration en $HClO_4$	2,5 N	N	0,1N	0,05N	0,02N	0,01N
$E_{\frac{1}{2}}$	-0,19	-0,18	-0,08	apparition de 2 vagues	-0,03 -0,20	-0,02 -0,19

tableau N° 1

A partir d'une concentration de l'ordre de 0,05N en acide, il apparaît une 2ème vague. La concentration en bismuth est alors proportionnelle à la somme des hauteurs des 2 vagues. Nous admettons qu'en milieu très acide l'ion bismuth est totalement sous la forme Bi^{+++} alors que dans les milieux moins acides, en plus de la forme Bi^{+++}, il peut exister la forme BiO^{+}, $Bi(OH)^{++}$, ou $Bi(OH)_2^{+}$.

3. Vague du fer trivalent en milieu perchlorique.

La forme de la vague et le potentiel de demi-onde varient aussi avec le pH. Dans ce cas cependant le problème est plus complexe. Le premier palier qui correspond au courant résiduel ne peut pas se dessiner car la dissolution anodique du mercure à +0,25 volt gêne. Si par extrapolation, nous dessinons le palier à l'ordonnée correspondant au zéro courant, nous constatons qu'en milieu perchlorique N/10 le potentiel de demi-vague du fer se situe au voisinage de +0,18 volt, le courant de diffusion étant obtenu pour une d.d.p. appliquée de zéro volt environ.

4. Conclusion.

Une marge de 0,18 -(-0,08) = 0,26 volt entre les deux ions est insuffisante pour faire un dosage quantitatif du bismuth. Pour éliminer la vague gênante du fer, plusieurs possibilités peuvent être envisagées.

D. Essais de séparation du bismuth et du fer.

1. Séparation par réduction.

Elle consiste à réduire le fer trivalent à l'état ferreux, la vague de ce dernier étant rejetée suffisamment loin pour ne pas gêner. Nous avons essayé plusieurs

réducteurs. Citons l'hydroxylamine, le sulfate stanneux, l'acide oxalique. C'est ce dernier qui nous a donné le plus de satisfaction pour faire la réduction, malheureusement l'oxalate de bismuth est insoluble. Nous n'avons pas insisté sur cette façon d'opérer car des possibilités plus simples ont été trouvées par la suite.

2. Séparation avec un échangeur cathionique.

Le fer, ainsi que tous les autres métaux qui se trouvent dans l'engrais, peuvent être éliminés facilement en faisant passer la solution chlorhydrique diluée sur une résine DOWLX 50 avant de précipiter le phosphate de bismuth. L'avantage de cette méthode est que tous les métaux sont éliminés mais on ne pourra pas déterminer simultanément le fer et le bismuth. Dant le but de faire ce dosage simultané, nous avons utilisé l'E.D.T.A.

E. Polarographie du bismuth et du fer en milieu perchlorique en présence de complexon III ou E.D.T.A.

1. Vague du complexonate de bismuth.

Le complexon forme avec le bismuth un chélate plus difficilement réductible que l'ion Bi^{+++}. Pour une concentration en complexon M/250 et suivant la concentration en acide nous obtenons les résultats suivants:

Tableau N° 2

Concentration en $HClO_4$	2,5 N	N	0,1 N	0,05 N	0,02 N
$E_{\frac{1}{2}}$	2 vagues	-0,32	-0,36	-0,37	-0,40

Les essais sont faits en milieu Na ClO_4 M/10 en présence de 0,01 % de gélatine. Le potentiel de demi-vague ne dépend non seulement de l'acidité de la solution, mais

aussi de la concentration en gélatine. Ce dernier phénomène a déjà été signalé par REILLEY, SCRIBNER et TEMPLE (10) en 1956. Ils ont entrepris une étude pour l'interprétation du phénomène , mais nous ne connaissons pas encore leurs résultats. Pour notre part, nous avons montré que la variation est linéaire pour une concentration en gélatine de 0 à 0,014 % en milieu perchlorique normal.

Tableau N° 3

Concentration en gélatine %	0	0,002	0,004	0,006	0,008	0,010	0,012	0,014
Potentiel $E_{\frac{1}{2}}$	-0,27	-0,28	-0,29	-0,30	-0,31	-0,32	-0,33	-0,34

2. Vague du complexonate de fer ferrique.

Les concentrations en complexon et en gélatine étant les mêmes que dans le paragraphe précedent, nous obtenons dans le cas du fer les résultats suivants:

Tableau N° 4

Concentration en acide	0,1 N	0,05N	0,02N	0,01N
$E_{\frac{1}{2}}$	+0,07	+0,03	-0,04	-0,08

3. Conclusion.

La marge de potentiel entre le bismuth et le fer est légèrement plus grande en présence de complexon. Cependant, la vague du fer n'est pas toujours très nette

et des dosages précis sont souvent difficiles. Le problème sera complètement résolu en opérant en présence d'acétate de sodium.

F. Polarographie du bismuth et du fer en présence de complexon III et d'acétate de sodium.

SOUCHAY et FAUCHERRE (11) ont proposé ce milieu pour séparer des faibles quantités de fer en présence de beaucoup de cuivre. Nous avons essayé le même sel de fondpour le couple fer-bismuth.

1. Vague du complexonate de fer.

Il donne une très belle vague en présence d'acétate de sodium et de gélatine. Pour une concentration en acétate de sodium 0,75 M et en présence de 0,004 % de gélatine, le fer sous forme de chélate donne une vague à -0,16 volt et elle permet de faire des dosages quantitatifs très précis. La concentration en complexon est de l'ordre de M/250. Cependant, pour des concentrations de fer inférieures à 100 mg/l et en présence d'un excès de complexon, le premier palier est mal dessiné car la vague du complexon interfère. (figure N° 2 - courbes 1 et 2)

Afin d'éviter ce phénomène gênant, nous avons essayé de transformer l'excès de complexon en chélate de manganèse. En effet, par addition de sulfate de manganèse en excès, la vague anodique du complexon disparaît et le premier palier du fer est très bien dessiné. (figure N° 2 - courbe 3)

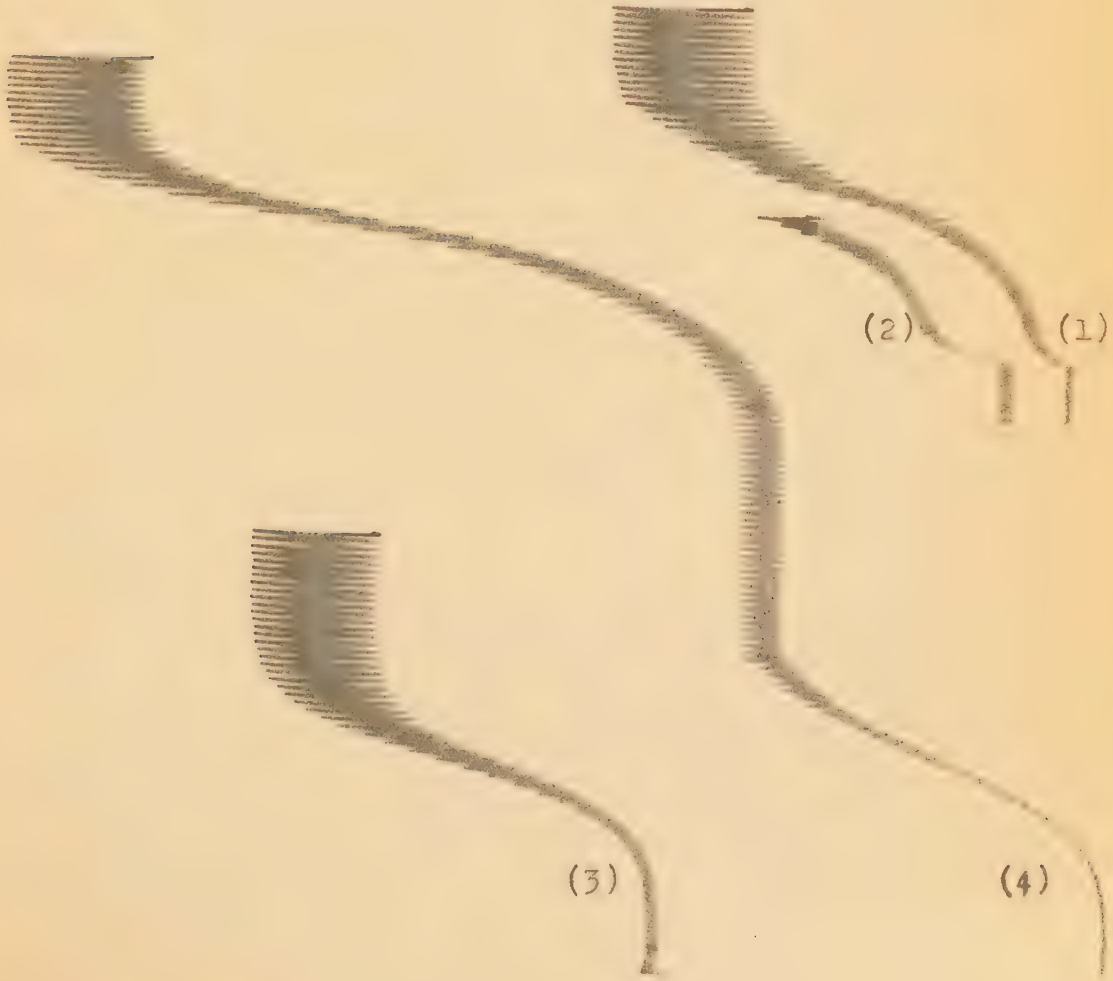
La réduction du manganèse se place aux environs de -1,5 à -1,7 volt suivant les milieux choisis et elle ne perturbe pas les hauteurs de vague du chélate de fer. Nous avons vérifié ce fait par des essais quantitatifs. Il s'explique d'ailleurs par la stabilité relative des chélates formés.

FIGURE n° 2.

POLAROGRAPHIE du FER et du BISMUTH en présence d'acétate de sodium et de complexon III.

(1) et (2). Fer en présence d'excès croissants de complexon.
(3). Fer en présence d'un excès de $MnSO_4$ par rapport au complexon.
(4). Fer et bismuth en présence d'un excès de $MnSO_4$ par rapport au complexon.

Fe : 2.10^{-3} ion g/l.
Bi : 10^{-3} ion g/l.



Le complexon en effet, forme avec un ion métallique l'équilibre

$$M^{n+} + Y^{4-} \longrightarrow MY^{n-4}$$

La constante de stabilité du chélate étant

$$K = \frac{(MY^{n-4})}{(M^{n+})(Y^{4-})}$$

Elle est bien plus grande pour le fer que pour le manganèse. D'après SCHWARZENBACH (12)

$$\log K_{Fe} = 25,1$$

$$\log K_{Mn} = 13,79$$

pour une force ionique du milieu égale à 0,1.

2. Vague du complexonate de bismuth.

Elle est encore nettement déplacée par rapport au chélate de bismuth en milieu perchlorique. En présence de 0,004% de gélatine, le potentiel de demi-onde est à -0,63 volt pour une concentration en acétate de 0,75M. L'écart avec le fer passe donc à 0,47 volt, écart suffisant pour faire des dosages simultanés de fer et de bismuth. (Figure N° 2 - courbe 4)

La constante de stabilité du complexonate de bismuth n'a pas été trouvée dans la littérature. Pour avoir un ordre de grandeur, nous l'avons déterminée suivant une formule donnée par LINGANE (13). Si, entre un ion métallique simple et un ion métallique complexe nous avons un écart $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ entre les potentiels de demi-vague on peut écrire que

$$\Delta E_{\frac{1}{2}} = \frac{0,059I}{n} \log K + \frac{0,059I}{n} \log C$$

C étant la concentration totale de l'agent complexant et K la constante de stabilité du complexe formé. L'équation suppose que les réactions à l'électrode sont réversibles et assez rapides par rapport aux phénomènes de diffusion.

Les tableaux N° 1 et N° 2 nous montrent que pour le bismuth $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ est de 0,28 volt en milieu perchlorique M/10, la concentration en complexon étant M/250. En remplaçant dans l'équation précédente on trouve

$$\log K_{Bi} \neq 24$$

Cette valeur est nettement supérieure à celle du manganèse. La vérification expérimentale nous a d'ailleurs montré que l'introduction de sulfate de manganèse ne modifie pas la hauteur de vague du complexonate de bismuth.

Comme en milieu perchlorique, une addition supplémentaire de gélatine peut encore déplacer le potentiel de demi-vague. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Concentration de gélatine	Potentiel $E_{\frac{1}{2}}$
0,002 %	- 0,610 Volt
0,004 %	- 0,632
0,006 %	- 0,658
0,008 %	- 0,680
0,010 %	- 0,700
0,012 %	- 0,717
0,014 %	- 0,727
0,016 %	- 0,740
0,018 %	- 0,750

3. Conclusion.

Pour faire des dosages simultanés de fer et de bismuth par polarographie allant de 0,5 mg à 10 mg de fer dans 50 cc de solution en présence de bismuth dont les concentrations peuvent varier entre 0 et 50 mg dans 50 cc nous proposons la méthode suivante:

La prise contenant les ions Fe^{+++} et Bi^{+++} est introduite dans un ballon de 50 cc. On ajoute un excès

de complexon III ainsi que 10 cc d'acétate de sodium 3,75 M. On introduit alors dans le ballon un excès de 2 à 10 % de sulfate de manganèse par rapport à l'excès de complexon et 2 cc de gélatine 0,1 %. On complète avec de l'eau et après dégazage de la solution, on peut enregistrer les deux polarogrammes très bien séparés.

G. Applications.

1. Dosage ampérométrique du bismuth.

Nous avons vu précédemment que les potentiels de demi-vague du bismuth sont respectivement de -0,08 et -0,36 volt suivant que l'on travaille en milieu perchlorique seul ou en présence de complexon M/250 avec 0,01 % de gélatine.

Cette différence de 0,28 volt est suffisante pour faire un dosage ampérométrique du bismuth à l'aide de complexon.

Mode opératoire.

A la cellule électrolytique contenant 10 ml de complexon 0,01 M exact, environ 30 ml d'acide perchlorique décinormal (afin d'éviter la précipitation de l'acide éthylène diamine tétraacétique moins soluble que le sel de sodium) et 5 ml de gélatine 0,1 %, on impose une tension de -0,20 volt après avoir soigneusement dégazé la solution. A l'aide d'une burette on introduit la solution bien dégazée de bismuth à doser (environ M/50) et on suit la variation de l'intensité en fonction de la quantité de solution ajoutée. Il faut prendre soin de bien agiter la solution après chaque addition.

On obtient un graphique du type suivant:

Figure N° 3

Cette méthode est très avantageuse par rapport aux autres méthodes ampérométriques car il ne se forme pas de précipité. Elle est évidemment assez longue, mais elle donne des résultats satisfaisants.

Des différents essais que nous avons faits, nous avons obtenu une précision meilleure que 1 %.

2. Dosage d'un phosphate pur.

Mode opératoire.

Le phosphate est mis en solution perchlorique normale. On y ajoute un excès de perchlorate de bismuth lui aussi en milieu perchlorique. L'excès de bismuth est dosé par polarographie.

Aux faibles concentrations en phosphate (40 à 50 mg de Na_2HPO_4 dans 50 cc) la précipitation n'est pas instantanée. Le précipité se forme d'autant plus lentement que la concentration en phosphate est plus faible. Si au lieu de faire la précipitation en milieu normal, nous la faisons en milieu décinormal, l'introduction rapide dans la solution du perchlorate de bismuth entraîne la formation de sels basiques. On ne peut plus filtrer la solution (solution colloïdale) et le résultat trouvé en phosphate est trop fort. Pour que le résultat soit correct en milieu M/10 il faut introduire goutte à goutte la solution de bismuth avec une agitation constante. Par conséquent, le temps perdu lors d'un travail en milieu normal pour avoir une réaction quantitative est perdu en milieu M/10 par une manipulation lente et délicate de précipitation.

Les mesures décrites plus loin sont faites en milieu normal. Dans une série de béchers on introduit 50 cc d'acide perchlorique normal et des quantités variables de phosphate disodique de titre exactement connu. On ajoute ensuite à la burette des quantités de perchlorate de bismuth elles aussi exactement connues de façon à avoir toujours à peu près le même excès de bismuth. Après avoir agité, on laisse le précipité se déposer et on prélève 10 cc de solution surnageante qui sont introduits dans un ballon de 50 cc. On se place alors dans les mêmes conditions que durant l'étalonnage du polarographe (acétate de sodium, complexon, sulfate de manganèse et gélatine ou acide perchlorique puisqu'il n'y a pas encore de fer) et on détermine l'excès de bismuth.

Le tableau N° 5 illustre les résultats obtenus. Tous les résultats sont exprimés en mg.

Tableau N° 5

Essai	P_2O_5 théorique	Bi introduit	Bi restant	P_2O_5 expérimental	Différence P_2O_5 en mg	Précision
1	10,30	104,50	75,98	9,68	-0,62	6,0 %
2	20,61	I35,85	77,50	19,81	-0,80	3,8 %
3	30,91	167,20	76,38	30,83	-0,08	0,2 %
4	41,21	198,55	77,22	41,20	-0,01	0,0 %
5	51,52	229,90	78,28	51,48	-0,04	0,1 %
6	61,83	261,25	78,48	62,06	+0,23	0,3 %
7	72,13	292,60	78,20	72,80	+0,67	0,9 %

3. Dosage d'un phosphate en présence de sulfate ferrique.

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans la paragraphe précédent. La solution de phosphate en milieu perchlorique contient de l'alun de fer et d'ammonium. Les résultats sont résumés dans le tableau N° 6.

Tableau N° 6

Essai	P_2O_5 théorique	Bi précipité	Fer théorique	Fer expérimental	P_2O_5 expérimental	Différence P_2O_5 en mg	Précision
1	53,23	175	11,2	11,6	59,42	+ 6,2	11,6 %
2	74,52	250	15,6	15,5	85,06	+10,5	14,0 %
3	88,71	300	18,6	19,0	101,83	+13,1	14,7 %
4	106,45	347	22,4	22,5	117,88	+11,4	10,7 %
5	124,20	412	26,4	26,0	139,88	+15,7	12,6 %
6	141,93	465	29,8	30,0	157,88	+15,9	11,2 %
7	159,68	525	33,6	33,0	178,23	+18,5	11,6 %

Nous trouvons des valeurs nettement trop fortes et l'écart est d'autant plus important qu'il y a de plus sulfate en présence. Il y a formation de sels de bismuth basiques même en milieu normal dans lequel nous opérons. Le dosage du fer est correct. Nous restons dans les limites de 1 à 2 %. Nous avons repris les mêmes essais en présence d'acide sulfurique seulement, la quantité d'ions SO_4^{--} étant du même ordre de grandeur que celle de PO_4^{---}. Les écarts sont tout aussi importants. (Tableau N° 7).

Tableau N° 7

Essai	cc HNa_2PO_4 et Na_2SO_4 M/20	P_2O_5 théorique	P_2O_5 expérimental	Différence P_2O_5	Précision
1	3	10,64	11,28	+0,64	6,0 %
2	6	21,28	25,51	+4,23	19,8 %
3	9	31,93	38,23	+6,30	19,7 %
4	12	42,58	49,57	+6,99	16,4 %
5	15	53,23	62,24	+9,01	16,9 %
6	21	74,51	93,04	+18,53	24,8 %

Cette méthode n'est plus applicable par conséquent en présence d'ions sulfate. Avant de faire la précipitation par le bismuth il faut éliminer ces ions gênants. Il en est de même pour les ions chlorure qui eux aussi provoquent la formation de sels basiques insolubles.

4. Dosage d'un phosphate en présence d'ions sulfate et d'ions chlorure.

Comme nous l'avons montré plus haut, il faut au préalable éliminer quantitativement ces anions pour éviter la formation de sels basiques.

Principe: L'ion Cl^- est éliminé en précipitant le chlorure d'argent par addition d'un excès de nitrate d'argent. De la même façon, par addition de nitrate de baryum on élimine quantitativement l'ion sulfate.

L'argent et le baryum conviennent parfaitement pour faire ces éliminations car elles sont quantitatives et ces métaux ne gênent pas dans le dosage du bismuth par polarographie.

Mode opératoire: La prise de phosphate contenant les ions Cl^- et SO_4^{--} est introduite dans un erlenmeyer de 200 dans lequel on ajoute 30 à 40 cc d'acide perchlorique normal. On y précipite successivement le chlorure d'argent en introduisant un excès de nitrate d'argent environ M/10 et le sulfate de baryum par une solution saturée de nitrate de baryum. Les phosphates de baryum et d'argent étant solubles dans les acides, les ions PO_4^{---} restent en solution. On chauffe alors à ébullition pour faire mûrir le précipité et on précipite aussitôt le phosphate de bismuth par un excès de perchlorate de bismuth.

Les précipités et la solution sont passés quantitativement dans un ballon jaugé de 100 et on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On prélève 10 cc de la solution surnageante qui est introduite dans un ballon de 50 contenant l'électrolyte de support habituel

pour doser le bismuth. Les ions Ba^{++} en excès précipitent étant donné la présence du sulfate de manganèse. Ceci n'est pas gênant. Si on veut l'éviter, on peut remplacer le sulfate de manganèse par le nitrate. Les résultats sont résumés dans le tableau N° 8. La précision est comparable à celle obtenue dans le cas d'un phosphate pur ce qui prouve que les anions ont été éliminés correctement.

Tableau n° 8

Essai	cc HNa_2PO_4 f= 0,968 NaCl et Na_2SO_4 M/20	P_2O_5 théorique	P_2O_5 expérimental	Différence P_2O_5	Précision
1	3	10,30	10,02	- 0,28	2,7 %
2	6	20,61	20,83	+ 0,22	1,0 %
3	12	41,21	41,27	+ 0,06	1,4 %
4	15	51,52	51,40	- 0,12	0,2 %
5	18	61,82	62,22	+ 0,40	0,6 %
6	21	72,13	72,53	+ 0,40	0,5 %

5. Dosage de l'anhydride phosphorique dans un engrais.

Le mode opératoire résulte de l'étude que nous avons faite sous le paragraphe 4 en présence d'ions chlorure et d'ions sulfate.

L'engrais est finement broyé et 10 g de l'échantillon sont attaqués par 25 à 30 cc d'acide nitrique 1/1. Lorsque la dissolution est complète, silice exceptée, on transvase dans un ballon de 500 et, après refroidissement, on affleure le trait de jauge avec de l'eau distillée. On filtre et on prélève 10 cc du filtrat (équivalent à 200 mg d'engrais) que l'on passe dans un erlenmeyer de 150. On y ajoute 30 à 40 cc d'acide perchlorique normal, 10 cc de nitrate d'argent M/10 et 5 cc de solu-

tion saturée de nitrate de baryum. On chauffe à ébullition et l'on introduit encore 10 cc de perchlorate de bismuth M/10 exact (209 mg). Après refroidissement, le tout est passé quantitativement dans un ballon de 100. On en prélève 10 qui sont introduits dans un ballon de 50 contenant l'électrolyte de support pour la polarographie. Soit X la quantité de bismuth trouvée dans les 10 cc prélevés: Le pourcentage de P_2O_5 se trouvant dans l'engrais se déduit de la relation

$$P_2O_5 \text{ tot. } \% = \frac{(209 - 10X)\ 141,95}{836}$$

A titre d'exemple nous avons déterminé l'anhydride phosphorique d'un engrais complexe (12.12.12) fabriqué par les Houillères du Bassin de Lorraine.

Nous avons fait deux essais en employant la méthode décrite plus haut et la méthode de Lorenz actuellement employée aux H.B.L.

Méthode polarographique: 12,73 % et 12,90 % Moyenne 12,81 %

Méthode LORENZ:
La moyenne obtenue sur une série de 10 essais est 12,79 % de P_2O_5.

Conclusion de la 1ère partie.

Le dosage polarographique de P_2O_5 dans un engrais donne des résultats en accord avec la méthode actuellement utilisée aux Houillères de Lorraine. Il est pourtant long et délicat pour un laboratoire de contrôle en fabrication.

Dans le cas général nous sommes obligés d'introduire un sel d'argent pour éliminer quantitativement les ions chlorure et la vague du fer ferrique de l'engrais interfère avec l'argent. Si on veut dans ce cas connaître la quantité de fer en présence, il faut polarographier la solution avant la précipitation de $BiPO_4$.

II. P A R T I E

VOLTAMPEROMETRIE à une électrode SOLIDE TOURNANTE.

A. INTRODUCTION

Etant donné la réduction du bismuth à l'électrode à gouttes de mercure, nous pouvons, en milieu perchlorique, doser l'ion phosphate par une méthde ampérométrique. A la cellule contenant l'acide perchlorique et la prise de phosphate, nous appliquons une tension de -0,20 volt et nous suivons les variations de l'intensité en fonction du volume de perchlorate de bismuth ajouté. Cette méthode présente pourtant des inconvénients.

1. Elle est longue car elle exige la construction d'un graphique pour chaque dosage.
2. Les oscillations du galvanomètre rendent la lecture de l'intensité peu commode.
3. L'agitation de la solution perturbe la formation et la tombée régulières des gouttes de mercure, c'est pourquoi il faut arrêter l'agitation pendant la lecture de l'intensité.

Pour toutes ces raisons, il est intéressant de remplacer l'électrode à gouttes par une électrode solide. Les oscillations du galvanomètre sont supprimées. L'agitation de la solution peut être maintenue et pour supprimer la construction du graphique, nous avons la possibilité d'utiliser un oscillographe cathodique sans utiliser un montage de synchronisation.

Deux types d'électrodes solides sont généralement employées:

- l'électrode solide tournante
- l'électrode solide stationnaire.

B. HISTORIQUE

Dès 1897 SALOMON (14) a étudié des courbes tension-courant avec une électrode solide. Il s'est intéressé aux ions Ag^+, Cu^+, et Hg^+. GLASTONE et REYNOLDS (15) ont

utilisé un fil de platine immobile pour tracer ces courbes dans des solutions dégazées non agitées. Des électrodes en graphite furent utilisées par WILSON et YOUTZ (16) en 1923.

En 1905, NERNST et MERRIAM (17) ont publié les premières courbes obtenues avec une électrode de platine tournante. En 1941, LAITNEN et KOLTHOFF (18) ont établi la relation linéaire entre le courant de diffusion et la concentration pour une microélectrode de platine immobile.

SKOBETS et ses collaborateurs (19) ont trouvé que pour une même concentration de la substance électroactive, le courant de diffusion est directement proportionnel à la longueur de l'électrode. D'après SILVERMANN (20), l'électrode fixe a des inconvénients sérieux. Elle demande 2 à 3 minutes pour se stabiliser pour toute valeur du potentiel imposé et elle est très sensible aux variations de température et aux vibrations extérieures. Son coefficient de température est de 4 % par degré. LAITNEN et KOLTHOFF (18) ont trouvé que les inconvénients de l'électrode solide stationnaire peuvent être supprimés en partie en la faisant tourner à vitesse constante. Son coefficient de température serait de 2 % par degré et on a pû démontrer empiriquement la proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration.

TSUKAMOTO, KAMBARA et TACHI (21) ont pû mettre leurs résultats sous la forme empirique:

$$i_d = k\, r^{2/3} v^{1/3} l^{4/3}$$

r étant le rayon, v la vitesse de rotation et l la longueur de l'électrode.

En résumé, ont peut dire que l'étude théorique des phénomènes n'a pas été faite de façon systématique, quant aux applications analytiques elles sont encore assez limitées.

C. Etude de la REDUCTION du BISMUTH à une ELECTRODE SOLIDE TOURNANTE.

Ce travail a été entrepris par O.A. SONGUINA (8) et dans une première étape, nous nous proposons de retrouver ses résultats.

Nous ignorons totalement la partie expérimentale de leur travail, ce qui nous a légèrement compliqué le problème.

1. Dispositif expérimental.

Les possibilités de montage sont aussi variées que auteurs. Signalons que trois points prêtent à discussion:

- les dimensions de la microélectrode
- le choix de l'électrode de référence
- le contact de la microélectrode tournante avec le circuit électrique extérieur.

Après de nombreux essais nous avons opté pour le montage représenté fig. 4.

a) La cellule et son enveloppe (fig. 4).

La cellule est un bécher B de 100 cc ayant à sa base une tubulure permettant de faire la jonction avec l'électrode de référence par l'intermédiaire d'un verre fritté F. Ce bécher est fixé à l'aide de 3 ressorts R et d'un bouchon sur le couvercle inférieur C de l'enveloppe. Ce couvercle peut être vissé hermétiquement sur la pièce cylindrique P en acier inox. Cette pièce P a été construite pour

- avoir une électrode solide dont l'axe de rotation soit bien centré (2 roulements à billes)
- avoir un minimum de vibrations
- pouvoir travailler sous atmosphère d'azote
- réaliser le contact avec la microélectrode par l'intermédiaire d'un joint de mercure.

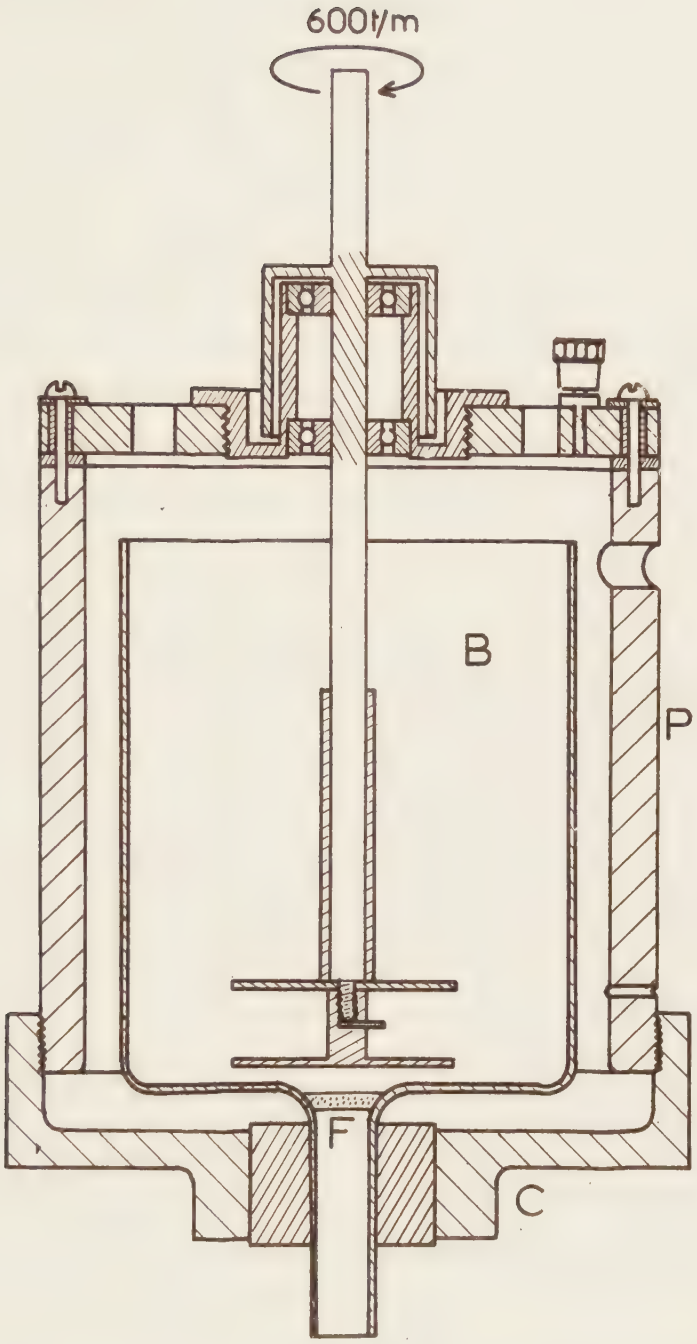


Fig.4. Cellule pour voltampérométrie avec une électrode solide tournante.

b) La microélectrode tournante.

C'est un fil de platine ou d'or fixé perpendiculairement à l'axe de rotation entraîné par un moteur synchrone tournant à 600 t/m. L'ensemble de la microélectrode est représenté fig. 4. Nous avons constaté que pour des électrodes assez grandes (4 à 5 mm) il est intéressant d'utiliser seulement le bord d'attaque comme le signalent FERRET et PHILIPPS (22). Pour isoler l'autre partie de l'électrode, un vernis obtenu par dissolution de plexiglass dans du xylène convient parfaitement. Dans le cas des électrodes plus petites (1 mm ou moins) cette précaution est inutile. La reproductibilité des phénomènes est alors améliorée.

c) L'électrode de référence.

La première électrode de référence que nous avons utilisée était celle préconisée par FERRET et PHILIPPS (22) qui travaillaient avec une grande anode en platine impolarisable. Elle est utilisable mais nous lui reprochons un potentiel moins bien défini que celui d'une électrode au calomel par exemple. La jonction a été faite de la manière indiquée figure 5.

Nous avons déjà signalé que la diffusion des ions Cl^- du pont dans la solution provoquait la formation de sels de bismuth basiques insolubles. Pour cette raison nous avons remplacé KCl par $NaClO_4$. Il est connu que les perchlorates fournissent une masse difficile à gélifier. Pour la maintenir dans la tubulure un bouchon et un fil de coton étaient nécessaire.

d) Le polariseur et l'enregistreur.

Nous utilisons le polarographe MECI à enregistrement automatique en mettant en série avec la cellule un microampèremètre indicateur du zéro courant.

la réaction se produise avec une intensité donnée.

La surtension de la réaction citée est grande avec une électrode à mercure ce qui lui permet d'être utilisée dans des milieux très acides (-1,03 V en milieu HCl N pour une densité de courant de $10^{-3} A/cm^2$.)

Dans le cas du platine et de l'or par contre, cette surtension est bien plus faible. Pour une électrode de 4 mm de longueur et 0,5 mm de diamètre, la surtension a respectivement les valeurs de 0,00 V pour le platine et -0,06 V pour l'or en milieu $HClO_4$ 0,1N. Les valeurs du potentiel de décharge étant d'après KOLTHOFF et JORDAN (24) respectivement de -0,31 et -0,37 V. La plage des potentiels négatifs utilisable nettement réduite par rapport au mercure, est par contre beaucoup plus grande du côté des potentiels positifs.

b) Par la réduction de l'oxygène dissous.

Les électrodes de platine et d'or sont extrêmement sensibles à l'oxygène dissous et par conséquent un dégazage très soigné des solutions est nécessaire. La réduction de l'oxygène a lieu à environ + 0,18 V pour une électrode d'or, comme le montre la figure N° 6. Un dégazage de 15 à 20 minutes est nécessaire pour éliminer cette vague.

c) Par la réduction du film d'oxyde formé sur l'électrode.

Cette couche d'oxyde est inévitable et dans tous les cas on observe une bosse de réduction cathodique qui se situe à + 0,45 V pour le platine et à + 0,75 V pour l'or. Le courant résiduel pour une solution de $HClO_4$ N/10 dégazée est représenté figure 7 dans le cas de l'électrode de platine.

En conclusion nous voyons que nous disposons d'une plage de 0,45 - (-0,31) = 0,76 V avec l'électrode de

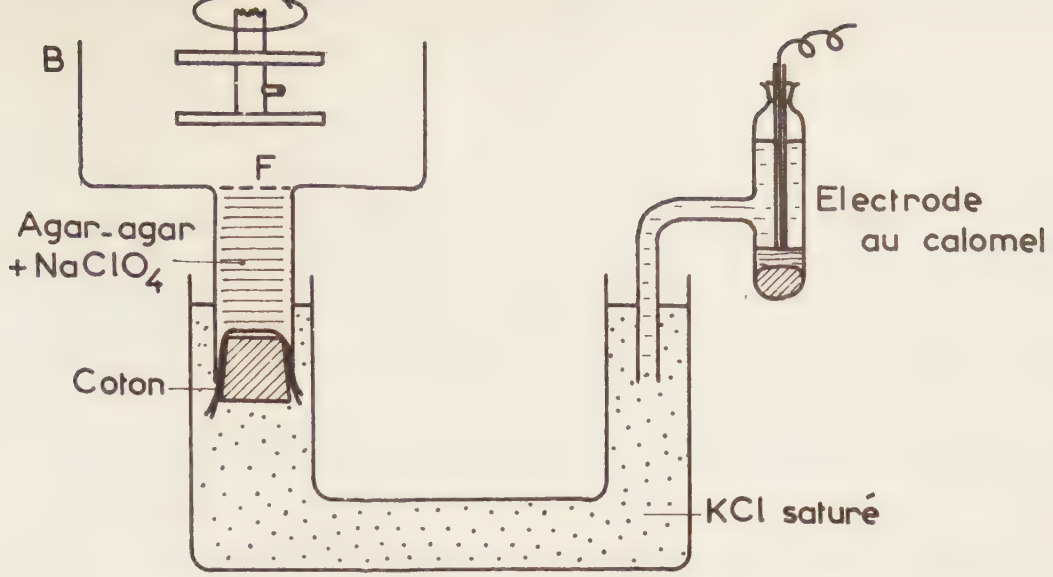


Fig. 5. Jonction entre l'électrode de référence et l'électrode tournante.

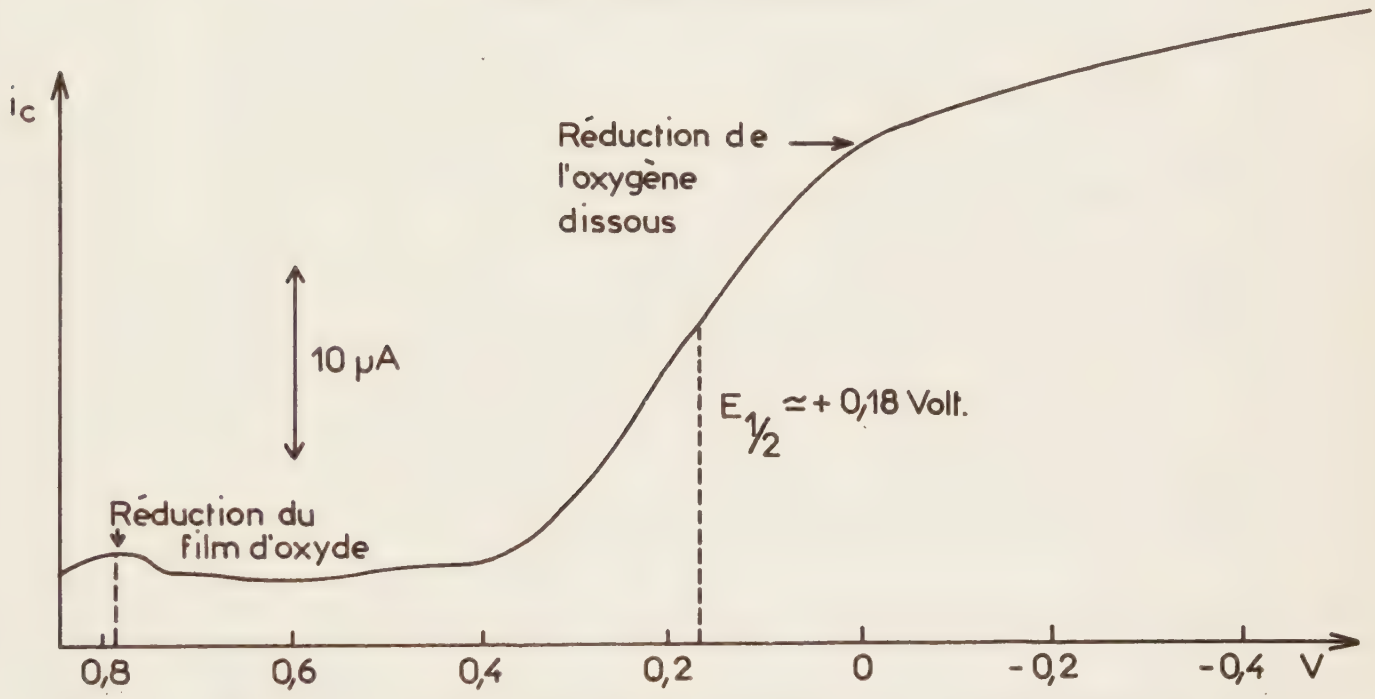


Fig. 6. Réduction de l'oxygène dissous en milieu $HClO_4$ 0,1 N à l'électrode d'or.

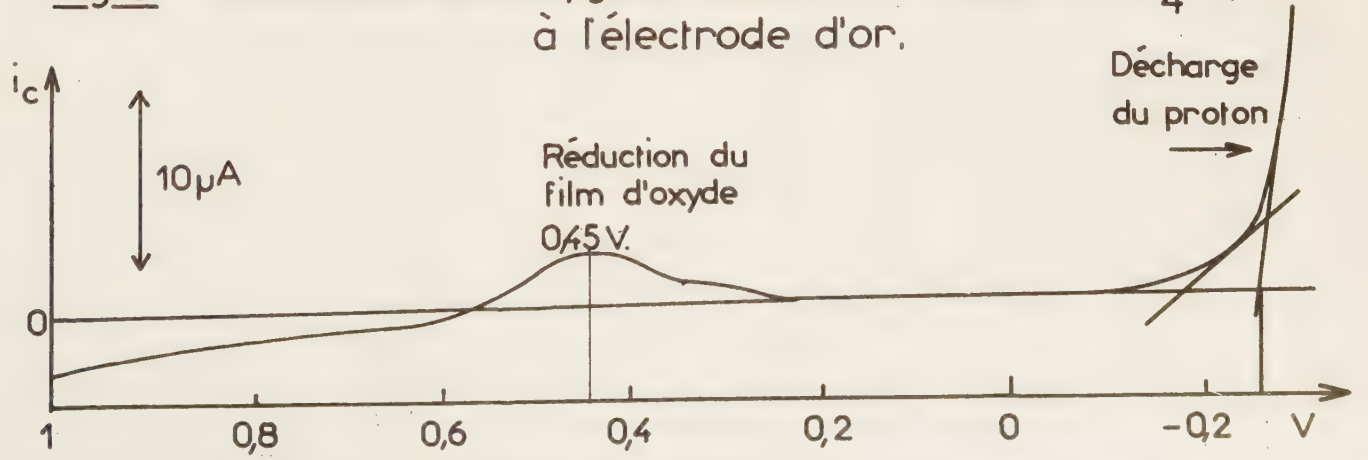


Fig. 7. Courant résiduel de $HClO_4$ N/10 avec une électrode de platine.

platine. Si nous prenons une électrode d'or cette plage devient égale à 0,75 - (-0,37) = 1,06 V. L'or semble donc plus intéressant que le platine, ce dernier étant d'ailleurs plus sensible vis à vis de l'oxygène dissous.

3. Réduction du bismuth à l'électrode de platine tournante.

Nous préparons maintenant une solution perchlorique bien dégazée contenant 5.10^{-3} ion g/l de bismuth. En ayant soin de traiter préalablement le platine de la façon déjà indiquée, nous observons la courbe indiquée figure 8. Les ions Bi^{+++} sont réduits vers -0,3 V, le potentiel de demi-onde étant de -0,2 V par rapport à l'électrode au calomel. Le palier de diffusion est assez petit car la vague de l'hydrogène démarre assez rapidement entre -0,3 et -0,4 volt. Nous avons essayé de vérifier la proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration en sel de bismuth. Les résultats sont peu précis pour deux raisons:

- le palier est trop petit et trop incliné
- la surface de l'électrode, malgré les traitements préalables, n'est jamais tout à fait reproductible d'une mesure à l'autre.

Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous:

Concentration du bismuth en mole/l.	Intensité en microampères	Rapport $i/C.10^{-4}$
16.10^{-4}	40,0	2,50.
12.10^{-4}	29,0	2,42.
10.10^{-4}	24,0	2,40.
8.10^{-4}	21,5	2,62.
6.10^{-4}	17,0	2,83.
5.10^{-4}	14,5	2,90.
3.10^{-4}	9,5	3,16.

Nous constatons que la proportionnalité n'est pas assez rigoureuse pour faire des dosages corrects. Si on envisage de faire de l'ampérométrie, une stricte proportionnalité ne semble pas nécessaire à priori car il s'agit de déterminer un point singulier dans un tracé de courbe. Nous avons essayé de doser une solution de phosphate de sodium dont le point équivalent correspond à 5,0 cm^3 de $Bi(ClO_4)_3$ 0,1M. La tension appliquée est de -0,3 V. Les mesures ont été faites à intervalle régulier de 2 minutes après avoir bien dégazé les solutions.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

cc $Bi(ClO_4)_3$	Intensité en microampères
0,00	2,6
1,00	2,5
2,00	2,3
3,00	2,35
4,00	2,4
5,25	4,1
5,50	6,2
5,75	7,8
6,00	9,5
6,25	11,0

Le point déterminé graphiquement donne 5,0 ± 0,1 soit une précision de 2 %. Cette précision relativement mauvaise est dûe à l'erreur faite sur la mesure du courant. En effet, ce dernier peu stable, diminue légèrement en fonction du temps car la surface de l'électrode ne reste pas identique à elle-même pour une concentration donnée en bismuth.

4. Réductions à l'électrode d'or tournante.

Les phénomènes à l'électrode d'or sont pratiquement identiques à ceux observés à l'électrode de platine.

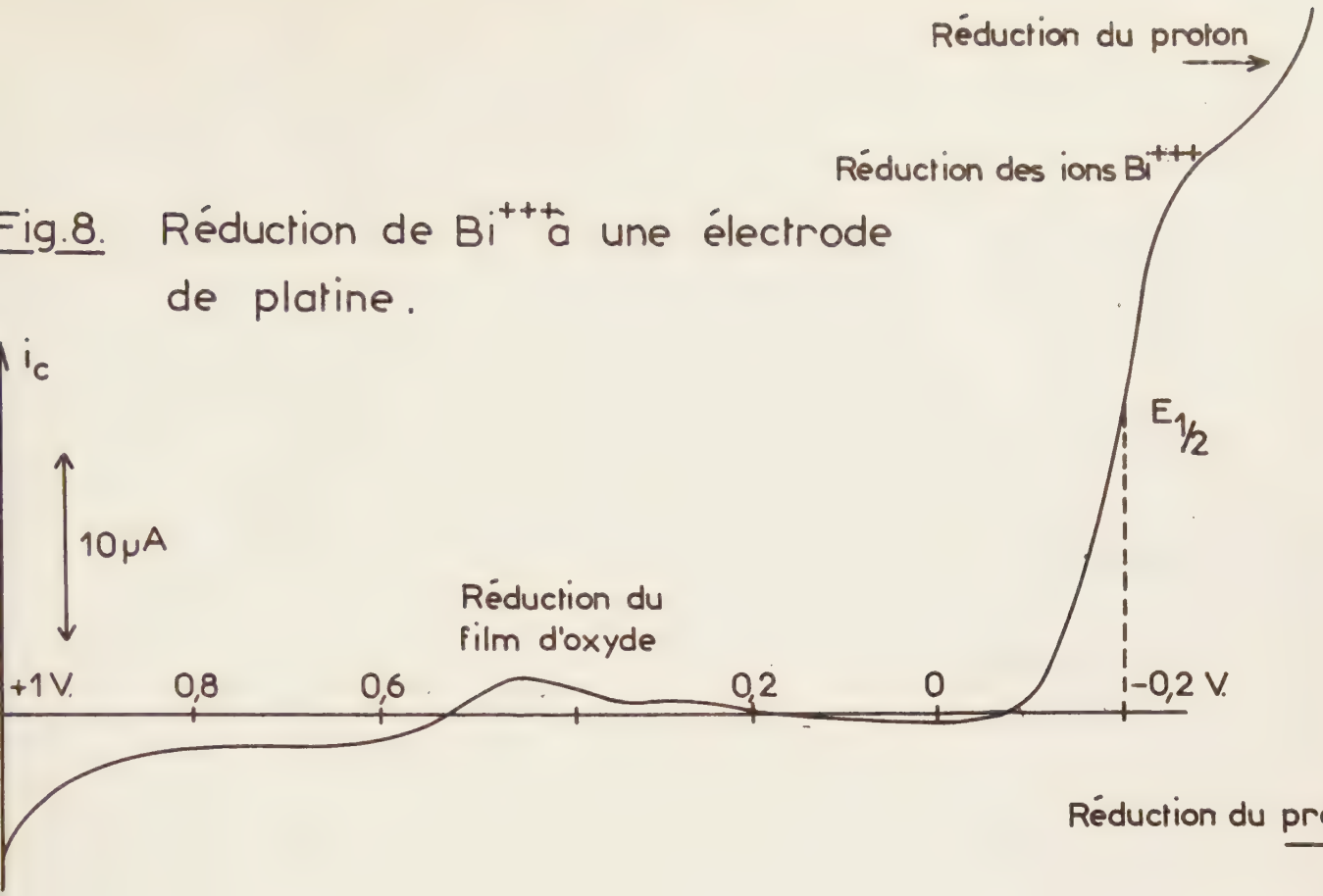


Fig.8. Réduction de Bi^{+++} à une électrode de platine.

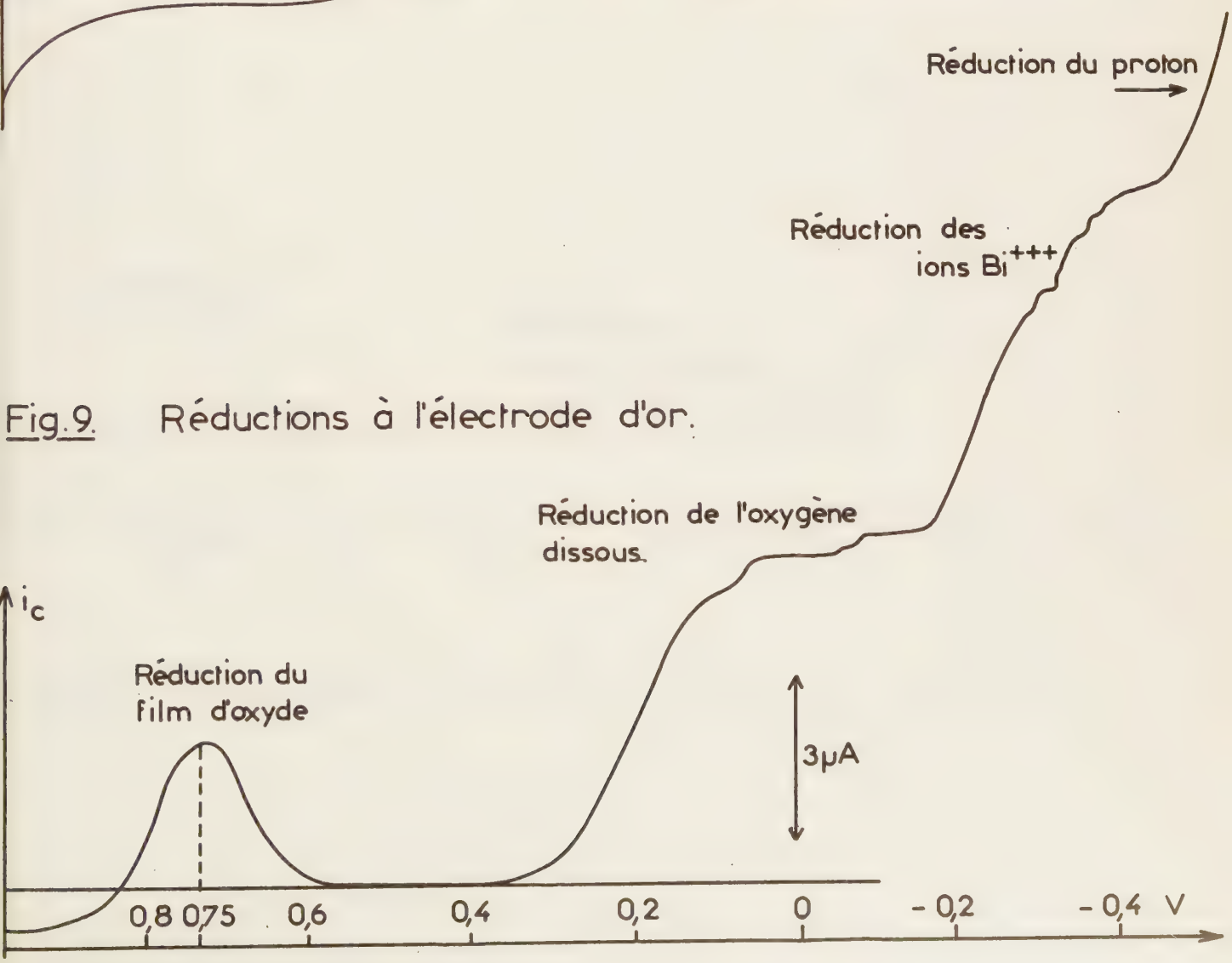


Fig.9. Réductions à l'électrode d'or.

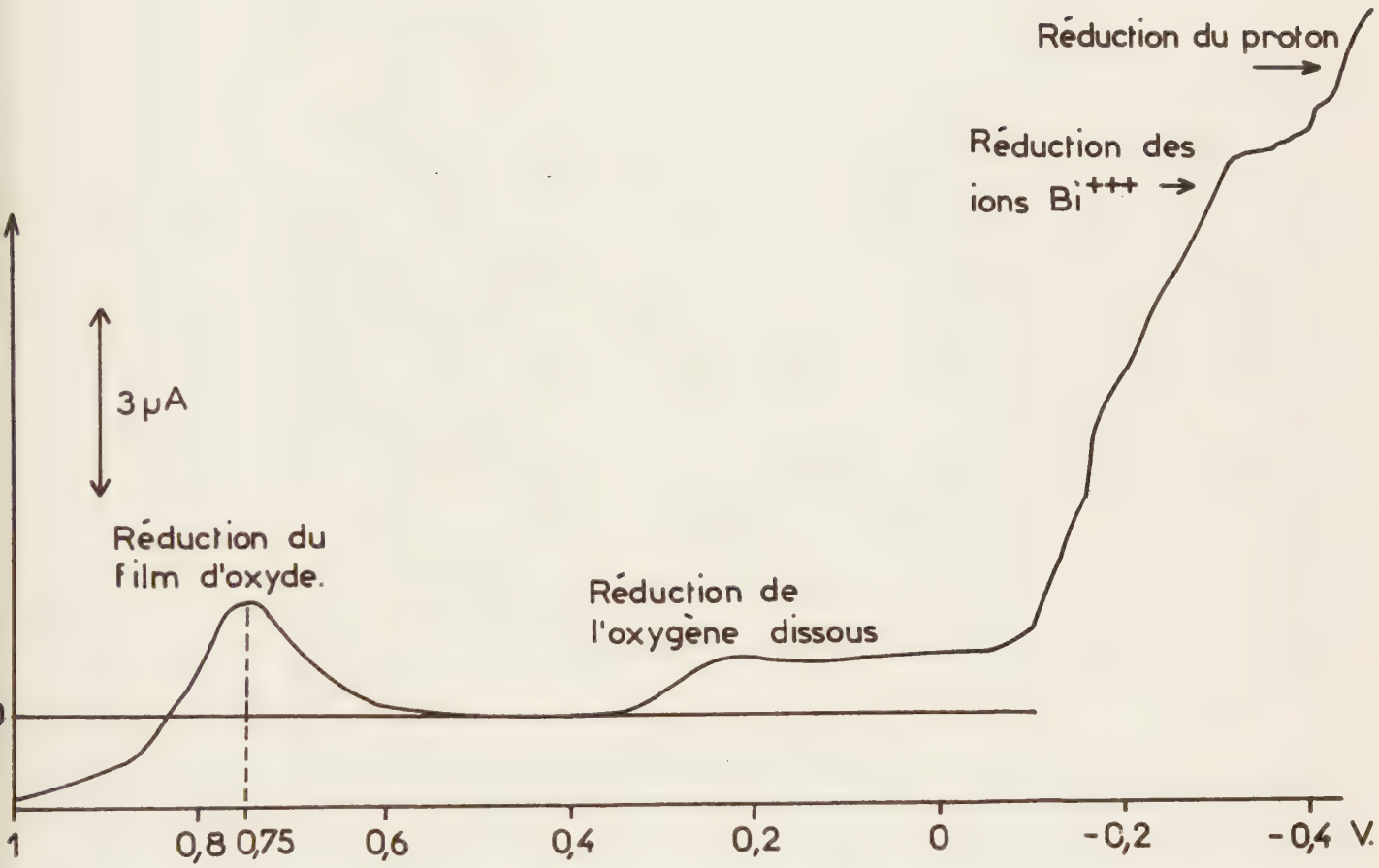


Fig. 10. Réductions à l'électrode d'or.

a) Réduction des chromates.

Pour vérifier le bon fonctionnement de notre électrode, nous avons essayé de réduire les chromates comme l'ont fait BAUMANN et SHAIN (23). Nos résultats concordent avec les leurs avec un potentiel de demi-vague situé à +0,15 V et un palier de réduction très bien dessiné avant la décharge du proton.

b) Réduction de l'ion Bi^{3+}.

La figure N° 9 montre la réduction du bismuth en présence d'oxygène dissous. Le potentiel de demi-vague se situe à -0,3 V pour le bismuth et à +0,2 pour l'oxygène dissous. On voit que le palier de réduction du bismuth est trop petit pour pouvoir mesurer correctement des hauteurs de vague, celui de l'oxygène par contre étant très bien marqué. Après un dégazage de 15 minutes, la graphique obtenu est celui de la figure N° 10.

La concentration en oxygène a nettement diminué, par contre la vague du bismuth a augmenté alors que la concentration n'a pas changé. Nous trouvons ici une difficulté supplémentaire: la présence d'autres ions ou molécules réductibles influe sur la hauteur de vague du bismuth.

Conclusion de la 2ème partie.

La complexité du montage et les difficultés rencontrées pour reproduire des courbes tension-courant à l'aide d'une micro-électrode solide tournante font que ce n'est pas dans cette voie qu'un dosage rapide et précis du bismuth sera possible. Le dépôt de bismuth qui se forme sur l'électrode au cours d'une mesure nous empêche de faire des dosages ampérométriques précis car l'intensité n'est pas constante pour une concentration et un potentiel donnés. L'électrode, du fait qu'il s'y forme un

dépôt, exige un traitement avant chaque mesure et les phénomènes sont peu reproductibles. Un dosage direct qui consisterait à mesurer la hauteur de la vague ne donne pas de résultats corrects car la décharge du proton interfère.

III. P A R T I E

VOLTAMPEROMETRIE du BISMUTH avec une MICROELECTRODE d'OR STATIONNAIRE et VARIATION CONTINUE du POTENTIEL.

PRELIMINAIRES.

Notre idée de départ était l'obtention sur un oscilloscope cathodique d'une vague polarographique du bismuth dont l'image soit persistante. L'échelle des potentiels devait donc être balayée avec une fréquence au moins égale à 10 Hz. La vague du bismuth, s'il en existait une, devait s'aplatir théoriquement pour former une droite au fur et à mesure que l'on précipitait $BiPO_4$ par introduction d'un phosphate non réductible.

Lors de nos essais à l'électrode tournante, la vague du bismuth était souvent cachée par la réduction du proton quand la polarisation se faisait dans le sens des potentiels négatifs. Par contre, si, après avoir parcouru la plage de +1,0 à -0,5 V nous faisions dérouler les potentiels de -0,5 à +1,0 V, nous observions un grand pic correspondant à l'oxydation en ions Bi^{+++} du bismuth métallique déposé sur l'électrode.

On constate sur la figure N° 11 que le phénomène est totalement irréversible.

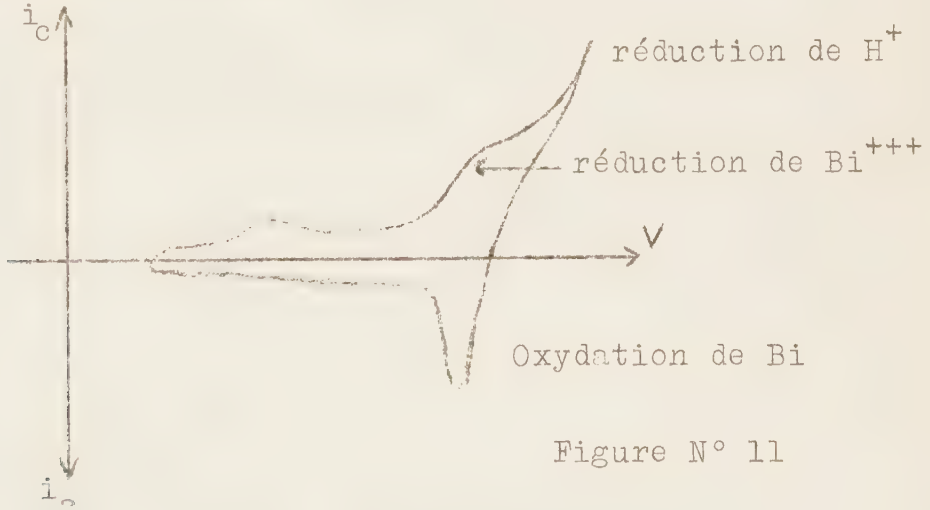


Figure N° 11

L'oxydation est nettement plus marquée que la réduction, (l'intensité au pic peut facilement être 10 à 20 fois plus grande que celle de la vague). Un premier travail consistait par conséquent à obtenir sur l'oscilloscope un cycle ayant l'aspect ci-dessus représenté. L'apparition ou

la disparition du pic pourrait alors servir à faire un dosage du type "dead stop end point".

A. PARTIE THEORIQUE.

Nous nous proposons dans cette partie de donner quelques formules établies dans des cas relativement simples afin d'expliquer l'allure générale de nos courbes. Pour de plus amples détails on pourra consulter l'ouvrage de Paul DELAHAY intitulé "New instrumental methods in electrochemistry".

Nous admettrons que les réactions électrochimiques mises en jeu sont réversibles et nous distinguerons deux cas:

1. Les deux substances de la réaction $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ sont solubles.
2. Une substance est solide et se dépose à l'électrode.

Nous supposerons par ailleurs que

a) La solution n'est pas agitée de façon à négliger les courants de convection et de migration.
b) La diffusion est linéaire.
c) La microélectrode est associée à une électrode impolarisable.
d) Le potentiel de l'électrode varie suivant le signal indiqué ci-dessous:

Ainsi le potentiel est de la forme $E = E_i - vt$, E_i étant le potentiel initial et v la vitesse de variation exprimée en volt.sec.$^{-1}$

e) Les phénomènes qualitatifs sont identiques si, comme dans notre cas, le potentiel varie suivant un signal symétrique en dents de scie.

1. Les deux substances sont solubles.

Nous adopterons les notations suivantes:

C^o = Concentration de la forme oxydée au sein de la solution en mole par cm^3 .

$C_o(x,t)$ = Concentration de la forme oxydée à la distance x de l'électrode au temps t.

D = Coefficient de diffusion.

A = Surface de l'électrode.

σ = $\frac{nF}{RT}$ v, n étant le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction électrochimique.

$t_{\frac{1}{2}}$ = le temps au potentiel de demi-vague $E_{\frac{1}{2}}$.

E_p et i_p le potentiel et l'intensité au pic de réduction.

L'intensité qui traverse la cellule est obtenue en multipliant le flux par nFA. Le calcul du flux a été fait par SEVCIK (25). En première approximation on peut écrire que

$$D_o \left[\frac{\partial C_o(x,t)}{x} \right]_{x=o} = \frac{D_o C^o}{\ldots} \int_0^t \frac{1}{\ldots} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}} (t-\tau)^{\frac{1}{2}}} \frac{\sigma}{2} d\tau$$

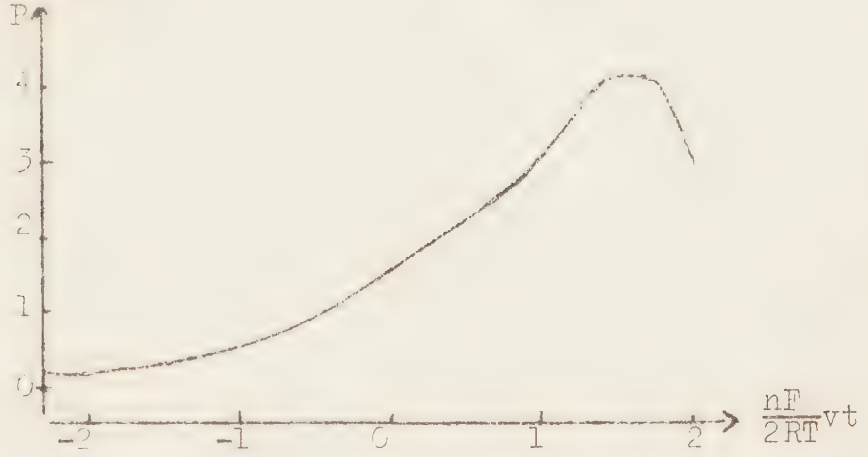
τ étant une variable auxiliaire d'intégration.

Par conséquent

$$i = \frac{nFAD_o^{\frac{1}{2}} C^o}{2} \int_0^t \frac{1}{\ldots} \frac{1}{\pi^{\frac{1}{2}} (t-\tau)^{\frac{1}{2}}} \frac{\sigma}{2} d\tau$$

$$i = n^{3/2} F^{3/2} A D_o^{\frac{1}{2}} C^o v^{\frac{1}{2}} P\left(\frac{nF}{2RT} vt\right)$$

L'intensité varie comme la fonction P qui a l'allure suivante:



L'intensité passé par un maximum i_p

$$i_p = 0,452\ A\ D^{\frac{1}{2}}\ C^\circ\ v^{\frac{1}{2}}\ \frac{n^{3/2}F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}}$$

Il est intéressant de remarquer que l'intensité de diffusion est proportionnelle à la racine carrée de v.

A priori, l'intensité et par conséquent la sensibilité peuvent être augmentées indéfiniment avec v et A.

Il a aussi été établi que

$$Ep = E_{\frac{1}{2}} - 1,1\frac{RT}{nF}$$

2. Cas où il y a un dépôt métallique.

On donne une solution approximative en admettant que l'activité du dépôt est égale à l'unité.

$$f_R C_R(0,t) = 1$$

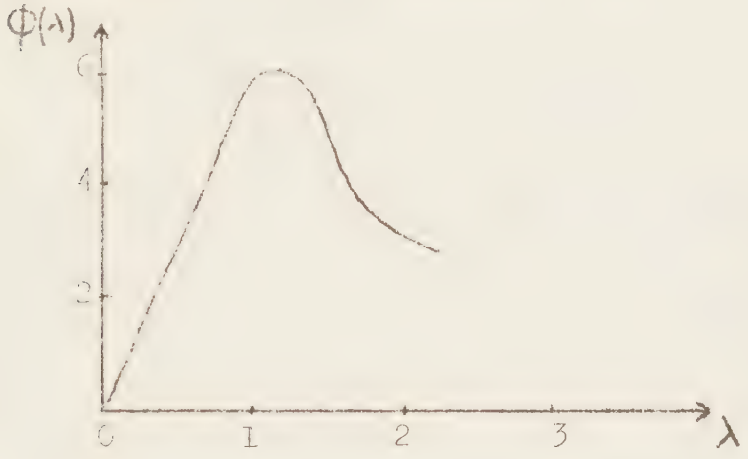
Le problème a été résolu par BERZINS et DELAHAY (26)

$$i = \frac{2\ n^{3/2}F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}}\ A\ C^\circ\ D^{\frac{1}{2}}\ v^{\frac{1}{2}}\ \phi\left[(\sigma t)^{1/2}\right]$$

avec $\phi(\lambda) = \exp(-\lambda^2)\int_0^\lambda \exp(z^2)\,dz$

z étant une variable auxiliaire d'intégration.

Dans ce cas l'intensité varie comme la fonction Φ représentée sur le graphique suivant:



Comme dans le cas précédent, l'intensité reste proportionnelle à la racine carrée de v et à l'aire de l'électrode.

Le maximum du pic est donné par

$$i_p = 3{,}67.10^5 n^{3/2} A C^\circ D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$

et le potentiel correspondant

$$E_p = E^\circ + \frac{0{,}059}{n} \log f_o C^\circ - \frac{0{,}0218}{n}$$

On remarque que E_p est plus cathodique si la concentration de la substance réductible diminue.

Dans le cas des processus tout à fait irréversibles, les équations sont encore beaucoup plus compliquées.

3. Courants capacitifs.

Au courant précédemment calculé vient, du fait de la variation continue du potentiel, s'ajouter un courant capacitif dû à la charge ou à la décharge d'un petit condensateur formé par la couche double qui existe entre l'électrode et la solution.

Cette couche double est caractérisée par une capacité différentielle

$C_d = -dQ/dE$ où E est le potentiel de l'électrode rapporté à une électrode de référence quelconque.

Or, $dE/dt = -v$ d'où

$$C_d = \frac{1}{v}\frac{dQ}{dt}$$

Il en résulte que le courant capacitif est donné par

$$i_c = A\, C_d\, v$$

Ce courant est proportionnel à v donc il croît plus rapidement que les intensités de diffusion proportionnelles à $v^{\frac{1}{2}}$. Si l'on prend $C_d = 20$ microfarads.cm^{-2} et $D = 10^{-5} cm^2.sec^{-1}$ qui sont des valeurs vraisemblables, le rapport des intensités peut approximativement se mettre sous la forme

$$i_c/i_p = \frac{2,3.10^{-8}.v^{\frac{1}{2}}}{n^{3/2}\, C°}$$

Conclusion.

Pour travailler dans des conditions optimum, nous avons intérêt à ce que le rapport i_c/i_p soit aussi petit que possible et par conséquent la vitesse v doit être la plus faible possible.

Pourtant, un minimum exigé pour avoir une image persistante sur l'oscilloscope est une fréquence de 10 Hz. A cette fréquence les courants de diffusion sont un peu faibles pour des concentrations de 10^{-8}ion g/cm^3. Nous avons finalement choisi 50 Hz. pour faire nos dosages ce qui correspond à une vitesse de 100volt.sec^{-1} si le potentiel varie entre $\pm$ 1V. Pour cette vitesse et pour C° égale à 5.10^{-8}ion g/cm^3, en admettant n = 3 pour la réduction du bismuth, on trouve i_c/i_p peu différent de 1. La concentration choisie, soit 5.10^{-5}ion g/l, est donc la concentration pratiquement nécessaire pour observer le pic de dissolution sur l'oscilloscope.

B. PARTIE EXPERIMENTALE.

I. La microélectrode solide.

Donnons d'abord quelques explications pour justifier le choix d'une microélectrode solide.

1. L'utilisation d'un système de synchronisation, indispensable dans le cas de l'électrode à gouttes, est inutile.
2. Il est intéressant d'avoir une figure stable sur l'oscillographe en fonction du temps et surtout, une figure persistante sur la rétine de l'oeil. Ceci ne peut être réalisé qu'avec une électrode ayant une surface constante en fonction du temps. Pour satisfaire cette condition, on peut songer à l'électrode à goutte pendante préconisée par KEMULA (27) ou à une électrode à jet de mercure. Mais étant donné le prix de telles électrodes et les difficultés de manipulation, l'électrode solide paraissait plus intéressante.
3. Pour faire un dosage de P_2O_5 par le bismuth, une agitation est absolument nécessaire au sein de la solution. Une électrode solide s'avérait plus commode.

Comme nous l'avons montré dans la seconde partie, la surface de l'électrode a une importance primordiale. Pour pouvoir éventuellement lui faire subir différents traitements, nous avons abandonné le système tournant où les contacts électriques électrode-solution et électrode-joint de mercure laissent souvent à désirer.

Nous avons remplacé cette électrode par un fil d'or soudé dans un verre très fusible. L'électrode stationnaire est plongé dans une solution agitée.

La principale objection faite aux électrodes solides et leur "polarisation" c.à.d. la formation d'un dépôt lors de la réduction d'un ion à l'état métallique. Dans ce travail par contre, c'est justement ce dépôt qui est intéres-

sant et nous n'avons pas besoin d'imaginer comme I.I. TSAPIV (28) un système permettant de "dépolariser" l'électrode au fur et à mesure que se fait une réduction telle que celle du bismuth.

II. Appareillage-Montage.

1. Le générateur oscillateur T.B.F. (C.R.C.)

Cet appareil nous permet d'obtenir, à des fréquences comprises entre 0,005 et 500 Hz, un signal triangulaire pouvant varier en amplitude entre $\pm$ 20 volts. Nous le faisons débiter sur une résistance de 4000 Ω jouant le rôle de potentiomètre. Ce dernier, préalablement étalonné nous permet de prélever une tension de notre choix généralement comprise entre -1,5 et +1,5 volt. Cette tension ou une variable proportionnelle est portée en abcisse sur l'oscillographe. En ordonnée nous portons une tension proportionnelle à l'intensité, tension prise sur une résistance en série avec la cellule. L'introduction de cette résistance entraîne une chute ohmique dans le circuit ce qui nous oblige à y ajouter un potentiostat.

2. Le potentiostat P.A.S. 134 (C.R.C.)

Son rôle est de règler la tension imposée entre la microélectrode et l'électrode de référence quelle que soit la résistance introduite dans le circuit. Ses possibilités sont limitées à $\pm$ 10 V et $\pm$ 300 mA. Le temps de réponse de l'appareil est de l'ordre de 100 μs.

Le branchement est fait comme l'indique le schéma de montage figure N° 12. La tension prélevée sur le potentiomètre est portée à l'entrée du potentiostat. A la sortie nous disposons, entre la borne "travail" et "référence", d'une tension déterminée alors que le courant circule entre les bornes "contre électrode"

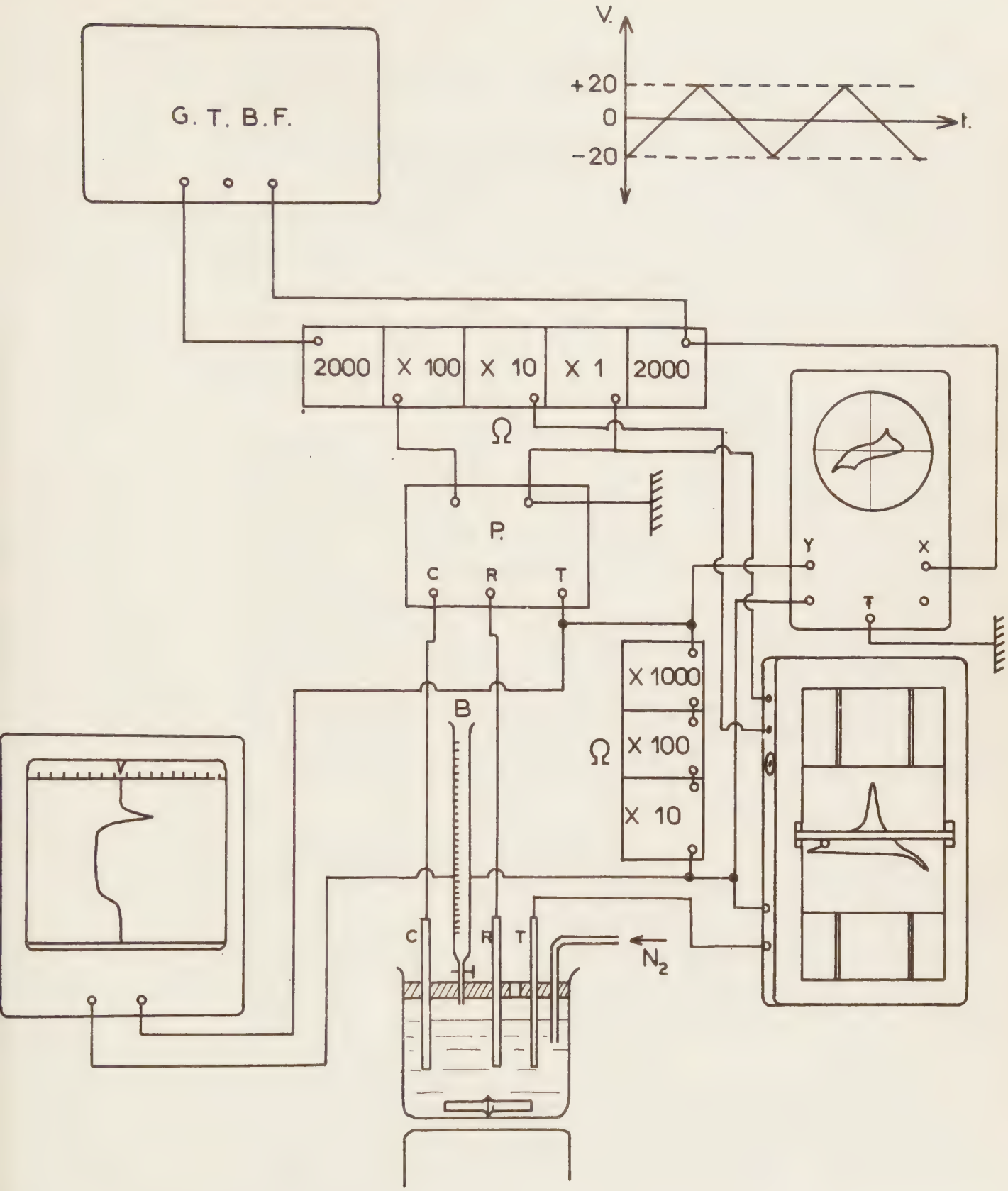


Fig.12. Voltamperométrie à tension imposée.

Schéma de montage.

et "travail. Nous travaillons à potentiel imposé. Un montage à intensité imposée seré décrit plus loin.

3. L'oscillographe cathodique O.C.422 C (C.R.C.)

Il est généralement utilisé en position "Lissajous" la tension étant portée en X et l'intensité en Y. La sensibilité maximum est de 10mV/cm en Y. Pour une intensité de 100.10^{-6}A et une résistance de 300 ohms nous aurons une déviation du spot de 3 cm.

4. La cellule.

Elle est formée d'un bécher de 200 cc dans lequel plongent la microélectrode, l'électrode de référence au calomel saturée et la contre électrode elle aussi au calomel saturée. Une entrée et une sortie de gaz permettent de faire le dégazage de la solution et une ouverture est réservée à la burette suivant le schéma de la figure N° 13.

Comme nous l'avons déjà signalé par ailleurs, l'ion Cl^- est à éviter lors des dosages. Pour en éviter la diffusion dans la cellule, les contacts avec la contre électrode et l'électrode de référence sont réalisés à l'aide de deux ponts en agar agar au nitrate de sodium 4N.

5. L'enregistreur MECI de 10 mV.

Aux faibles fréquences, nous avons la possibilité de brancher un potentiomètre MECI aux bornes de la résistance en série. Il nous permet de tracer les courbes intensité - temps ou intensité - potentiel, temps et potentiel étant proportionnels.

6. Le Luxytrace SEFRAM.

En le mettant en série avec l'électrode de travail, il nous permet de tracer les cycles aux faibles fréquences avec une très bonne sensibilité. Sa sensibilité la meilleure est de 25 cm. pour $0,2.10^{-6}$A.

7. L'amplificateur intégrateur-dérivateur (C.R.C.)

Cet appareil nous permet de tracer les courbes dérivées de nos enregistrements. Il n'est utilisable avec bon rendement que pour des fréquences supérieures à 30. Son coefficient d'amplification maximum est de 1000. Il sera sourtout utilisé dans le montage à intensité imposée.

III. Premières constatations expérimentales.

1. Influence des dimensions de la microélectrode.

Nos premiers essais ont été faits avec un fil d'or de 4 mm, le diamètre étant de 0,5. Nous ne pouvions, dans ces conditions dépasser une fréquence de l'ordre de 0,2 car des détails intéressants du cycle disparaissaient. Lorsque la fréquence augmente, la cellule se comporte de plus en plus comme une résistance en série avec une faible capacité dûe à la couche double. Ceci est illustré par la figure N° 14. Dans la cellule se trouve de l'acide perchlorique dégazé N/10. Les fréquences sont respectivement de 0,025, 0,25 et 2,5. C'est tout à fait par hasard, l'or ayant fondu lors de la fabrication d'une nouvelle électrode, que nous avons obtenu une électrode dont la forme était comparable à celle d'une goutte de mercure, mais dont la surface était nettement 4 à 5 fois plus grande. Nous l'avons essayée, les résultats ont été considérablement améliorés. Nous pouvions sans difficultés travailler à 50 Hz. Le cycle obtenu a l'aspect représenté figure N° 15. Le potentiel varie entre +1,4 et -1,4 V et 1 cm sur l'oscillographe correspond à 10^{-3}A (Le cycle est pratiquement reproduit à l'échelle 1). Nous voyons très nettement la réduction du film d'oxyde recouvrant l'électrode qui se traduit par une bosse cathodique et la réduction du proton par une brusque augmentation de l'intensité. Les

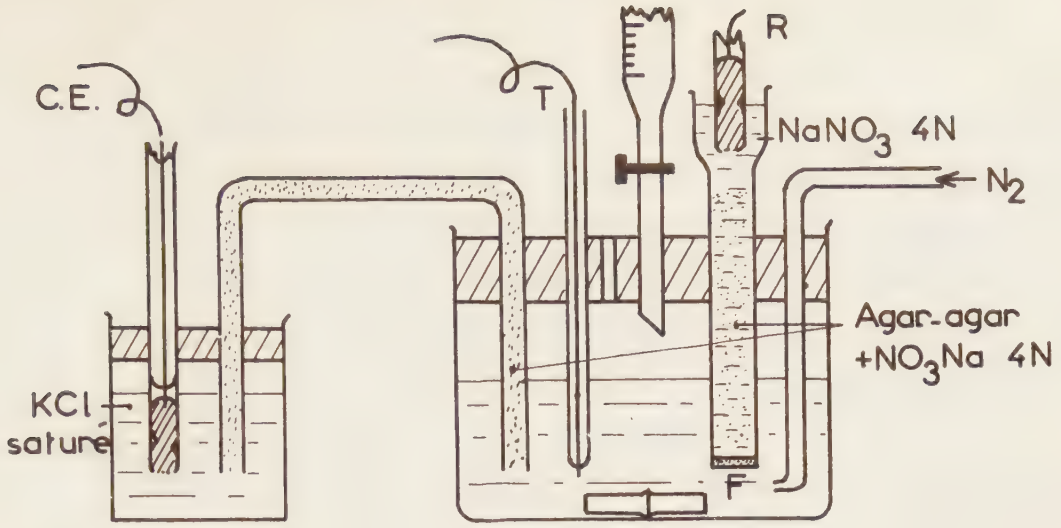


Fig.13. Cellule de mesure.

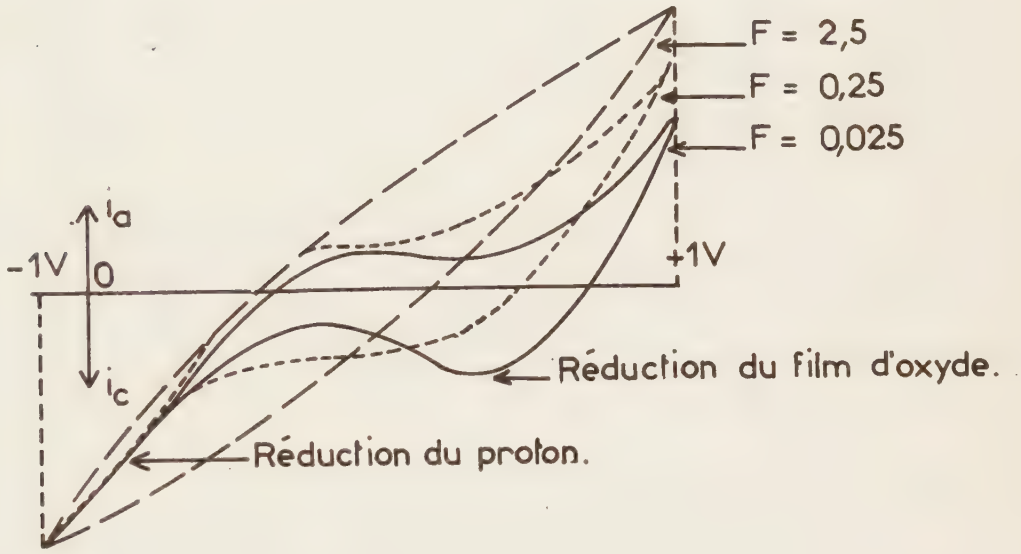


Fig.14.

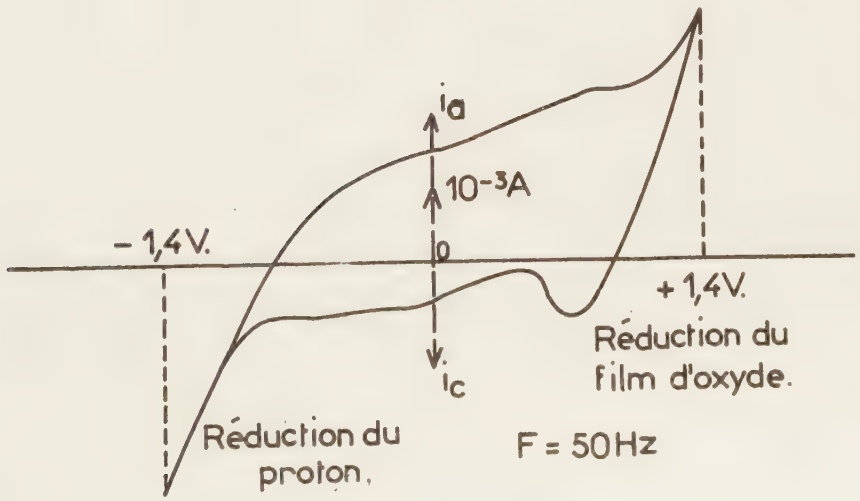


Fig.15.

intensités sont assez élevées car la surface de l'électrode est relativement grande et le courant capacitif croît proportionnellement à la fréquence. Nous nous sommes alors appliqués à faire des électrodes aussi petites que possible et de ce fait nous augmentions leur sensibilité par rapport au bismuth.

2. Stabilité de l'oscillogramme.

Le cycle est indéfiniment stable et il le sera dans tout ce qui suit car, du fait de la symétrie des potentiels, de la fréquence assez élevée et de l'agitation, la surface de l'électrode est constamment régénérée. La petite gaine d'hydrogène qui peut se former lors de la réduction du proton est aussitôt détruite pendant la demi-période qui suit. Il en est de même du dépôt de bismuth.

3. Traitements de l'électrode.

Ils se résument à un rinçage à l'eau distillée et, éventuellement à un léger nettoyage avec un chiffon propre et très doux. Mieux encore, avec un papier filtre humide.

IV. Voltampérométrie du bismuth en milieu perchlorique.

1. Cas où la fréquence de balayage est de 50 Hz.

Si, avec la meilleure c.à.d. avec la plus petite de nos électrodes nous essayons de refaire le cycle de l'acide perchlorique, nous obtenons l'oscillogramme représenté figure N° 16 a. L'électrode utilisée a été obtenue avec l'aide de M. Coëffier. Sa surface est environ de 0,4 mm^2. Le potentiel varie linéairement à 50 p/s entre + 1 et - 1V. Cet oscillogramme ressemble beaucoup à celui de la figure N° 15, mais les phénomènes capacitifs sont moins importants (1 cm correspond à $0,14.10^{-3}$A.).

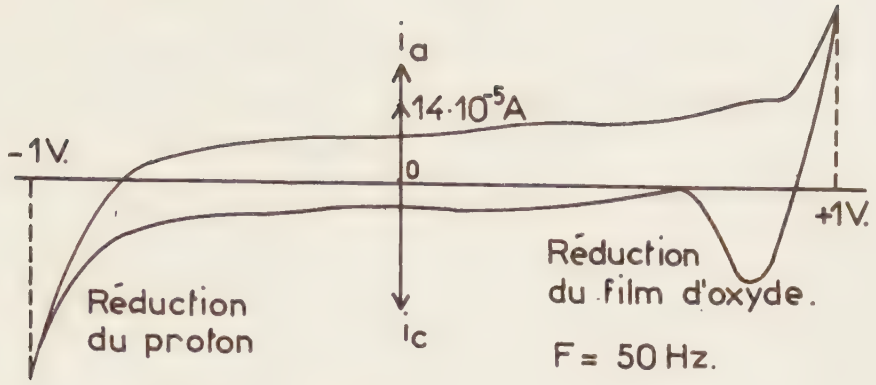


Fig.16 a. $HClO_4$ N/10

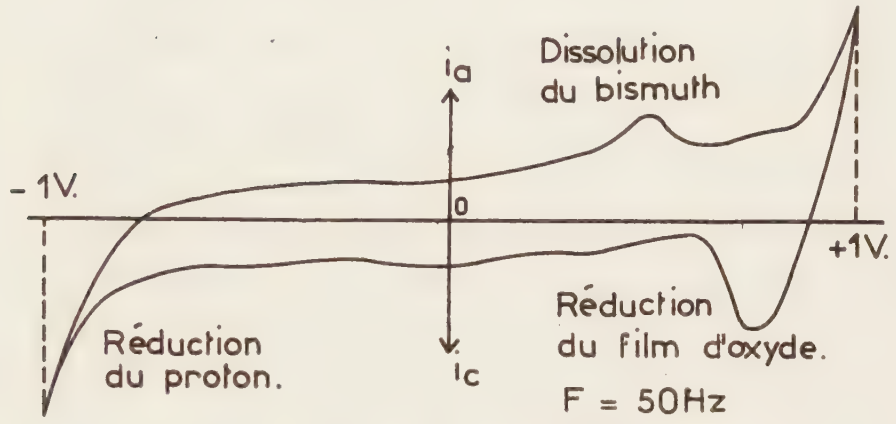


Fig.16 b. $HClO_4$ N/10 et $5{,}4\cdot10^{-6}$ ion g Bi/l

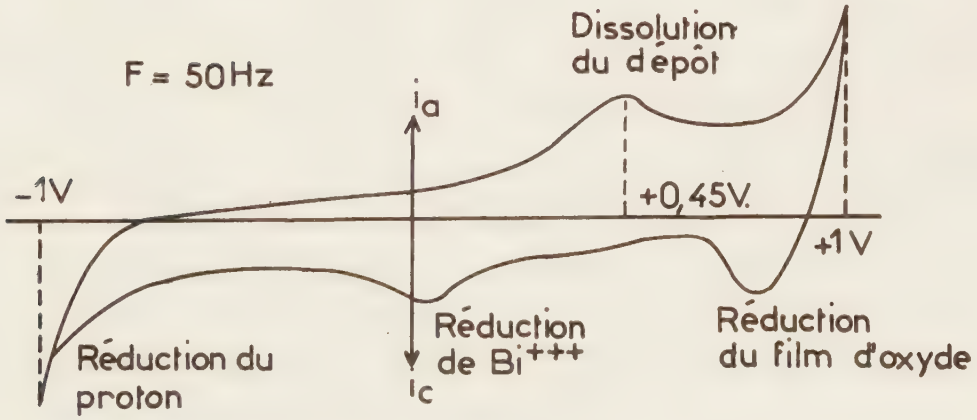


Fig.17 $HClO_4$ N/10 et $14\cdot10^{-5}$ ion g Bi/l

A l'aide d'une microburette nous introduisons maintenant une solution de $Bi(ClO_4)_3$ 0,1M. La figure N° 16b représente le même cycle que 16a après addition de 0,027 cc dans 50 soit une concentration de $5,4.10^{-5}$ ion g/l.

On distingue nettement une bosse anodique correspondant à la redissolution du bismuth. Elle se situe pour cette fréquence à +o,45V. Nous ne voyons pas de palier ou de pic de réduction. Ce dernier n'apparaît que pour des concentrations supérieures à 10^{-4} comme le montre la figure N° 17 où la concentration est égale 14.10^{-5} ion g/l.

La solution n'a pas été dégazée car à la fréquence de 50 Hz. il n'y a aucun phénomène visible dû à la réduction de l'oxygène dissous. Ceci est en accord avec les résultats de HEYROVSKY (29) qui affirme ne rien voir en polarographie oscillographique qui laisse supposer une réduction de l'oxygène dissous. Il est cependant prouvé par d'autres méthodes que la réduction a lieu. Un dégazage sera par conséquent inutile lors de nos dosages de P_2O_5 en milieu perchlorique.

2. Cas des fréquences plus faibles: F = 0,010.

Nous faisons maintenantàdes fréquences plus faibles ce qui a été fait à 50 p/s. Nous avons choisi 0,010 Hz. ce qui correspond à une vitesse de polarisation de $20mVsec.^{-1}$ lorsque nous opérons entre $\pm$ 0,5V.

a) Solution d'acide perchlorique 0,1N non dégazée.

La solution étant agitée durant le tracé du cycle, nous observons sur la figure N° 18 une nette réduction de l'oxygène dissous, le potentiel de demi-vague se situant vers -0,23V. On n'observe pas de phénomène anodique à cette sensibilité.

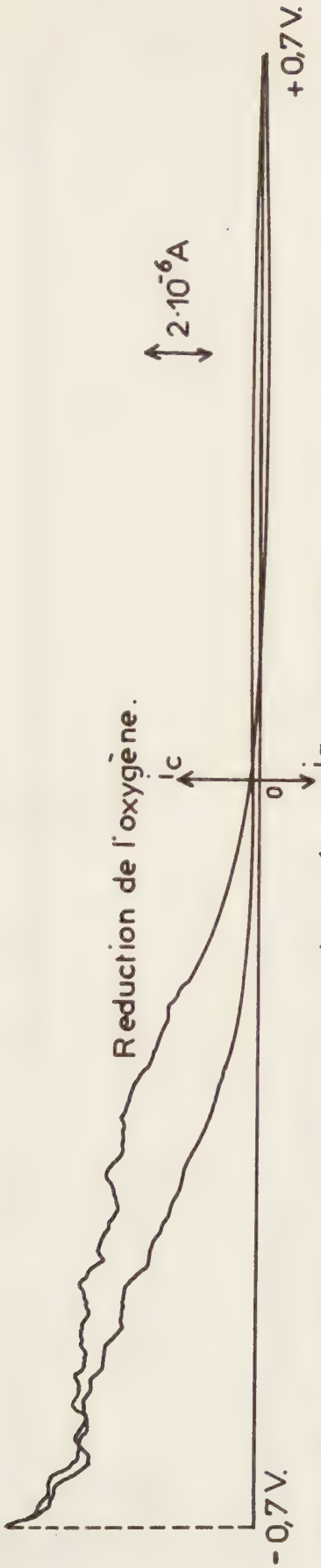
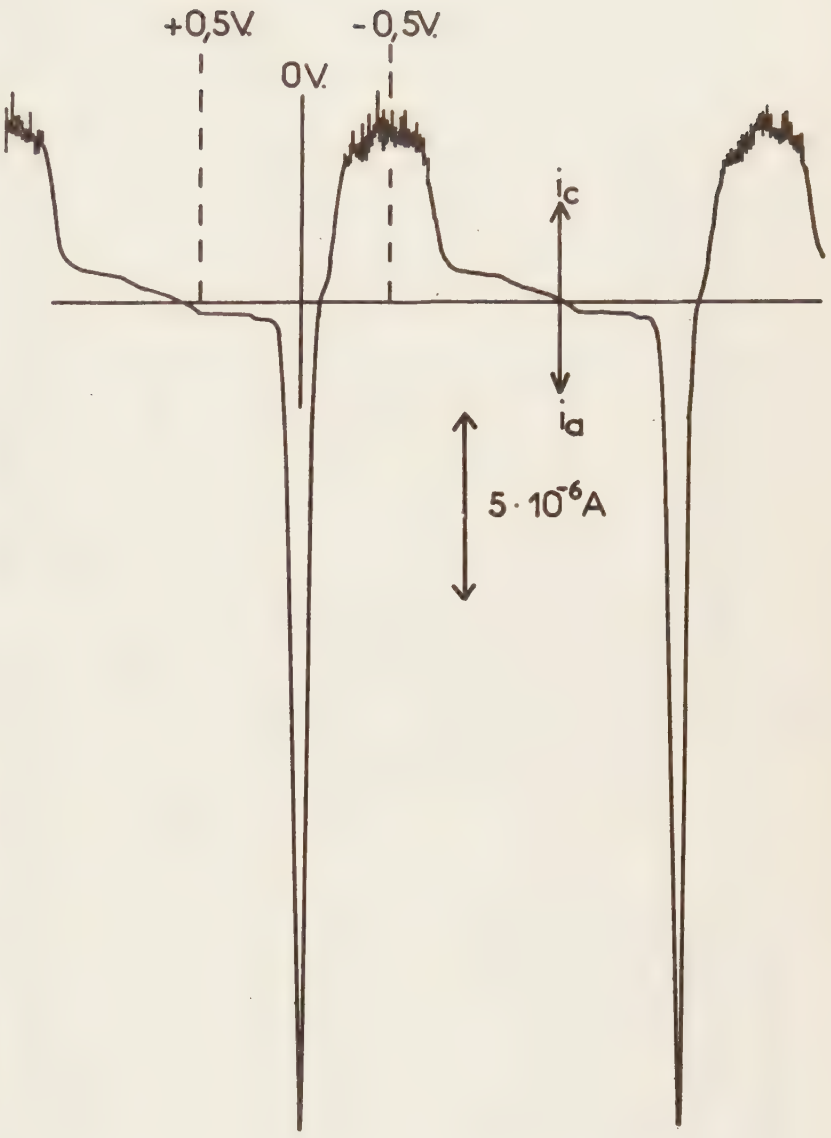


Fig.18. $HClO_4$ N/10 non dégazé F=0,010.



Bismuth en milieu perchlorique.

F=0,010 C= $3,2 \cdot 10^{-4}$ ion g/l

Solution agitée.

Fig.21.

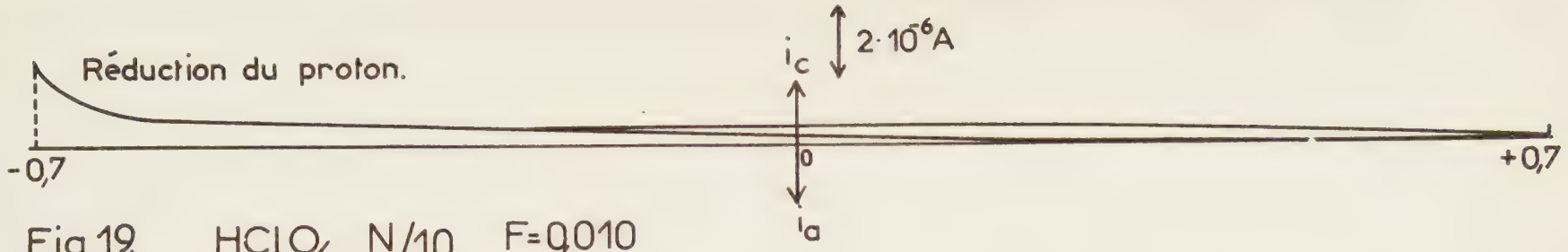


Fig.19 $HClO_4$ N/10 F=0,010

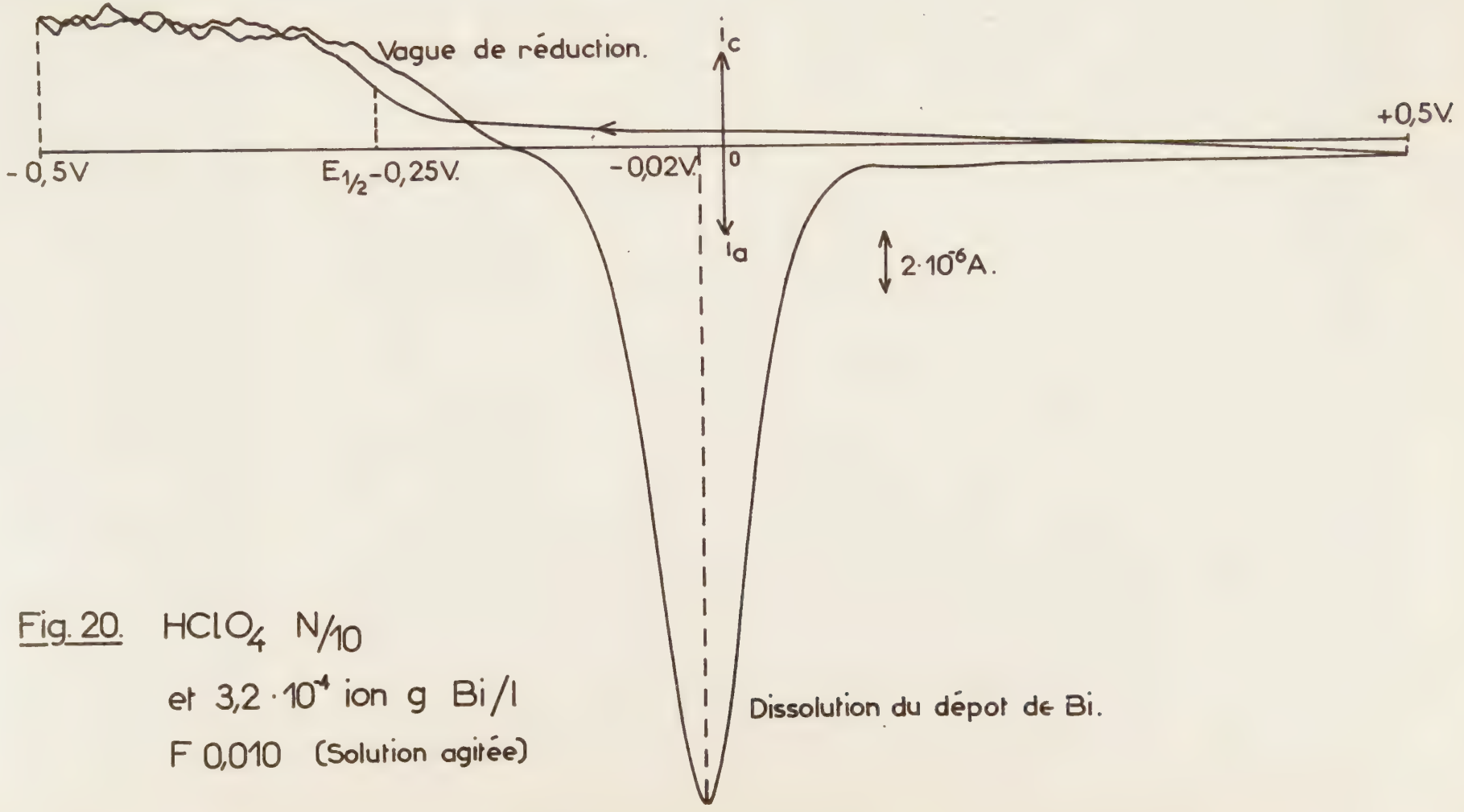


Fig. 20. $HClO_4$ N/10
et $3,2 \cdot 10^{-4}$ ion g Bi/l
F 0,010 (Solution agitée)

d) Etude de la surface du pic de dissolution en fonction de la concentration en ions Bi^{+++}.

La concentration en bismuth mise à part, les variables citées dans le paragraphe précédent sont maintenues constantes. La solution préalablement dégazée n'est pas agitée et le potentiel varie de +0,5 à -0,5 V à une fréquence de 0,010. Nous utilisons de l'eau distillée-permutée, la concentration en impuretés électroactives étant minimum et constante. Pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} ion g/l, le cycle ne présente plus de différence marquée avec celui obtenu dans les mêmes conditions sans addition de bismuth. Nous faisons alors des électrolyses à -0,5V, tension à laquelle se dépose du bismuth sans dégagement notable d'hydrogène. Nous enregistrons ensuite le courant en faisant varier le potentiel de -0,5 à +0,5 V à la fréquence indiquée. Des temps d'électrolyse de 3 à 5 minutes sont suffisants pour avoir à nouveau un phénomène de dissolution très net. Pour évaluer cette aire nous avons monté un intégrateur de la façon suivante:

Principe:

Les intensités anodiques sont envoyées dans une capacité de 15 microfarad. Elle se charge suivant $\int idt$, et la différence de potentiel entre ses bornes est proportionnelle à $\int idt$. Cette tension est par conséquent proportionnelle à la surface anodique du cycle.

Montage.

Le potentiostat comporte un commutateur i qui permet d'utiliser comme source de tension soit le potentiostat lui-même, (position 1) la tension ayant alors une valeur constante bien définie, soit l'oscillateur (position 2) cas dans lequel la tension varie à une

fréquence déterminée. Sur le circuit reliant la contre électrode à la borne "contre électrode" du potentiostat, nous plaçons un commutateur I. Dans la position 1 il relie directement la contre électrode au potentiostat. Dans la position 2 le courant est envoyé dans la capacité aux bornes de laquelle nous montons deux résistances de 10 MΩ et de 1KΩ en série. La tension entre les bornes A et B de la résistance de 1KΩ est enregistrée à l'aide d'un potentiomètre MECI de 2mV. Entre la borne "travail" et la micro-électrode nous mettons l'enregistreur XY. Le schéma est représenté figure N° 22.

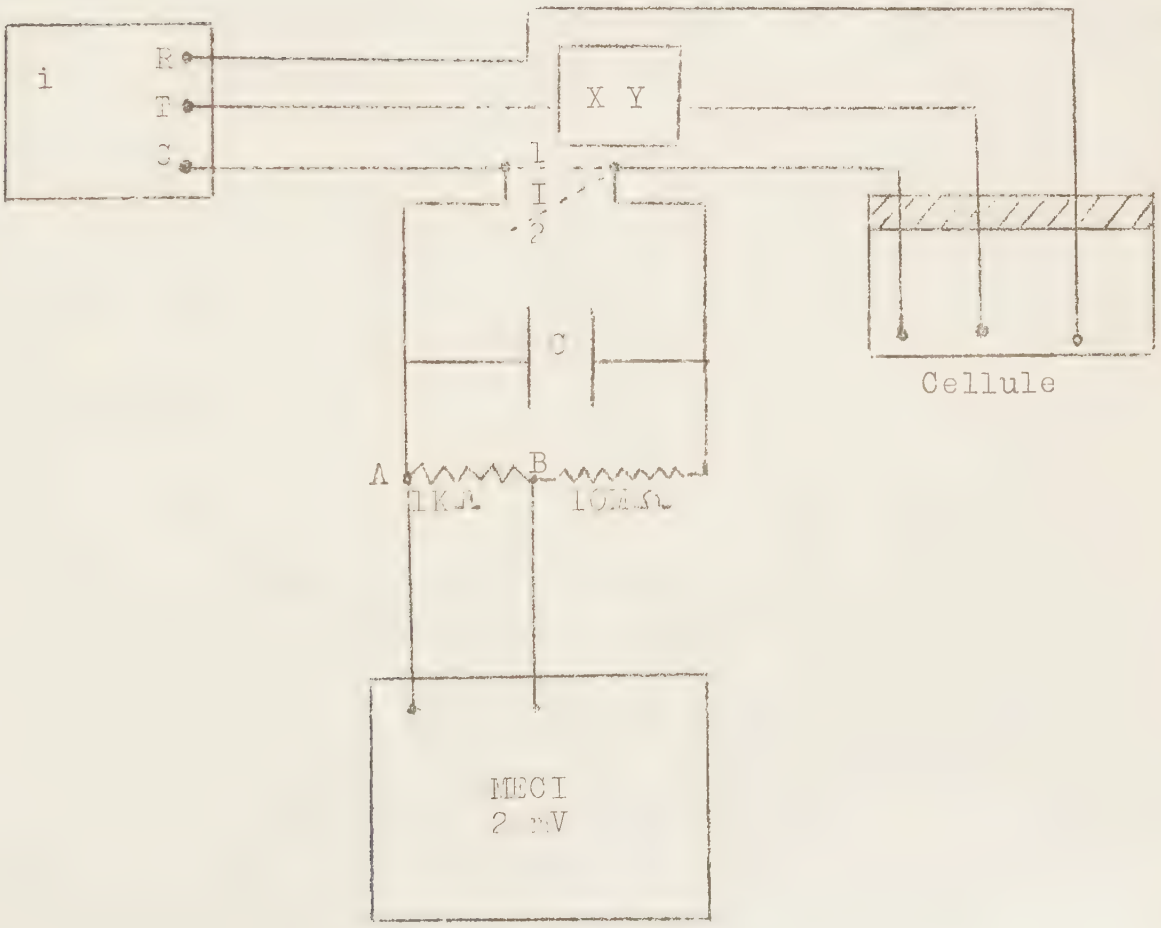


Figure N° 22

Mode opératoire.

Les commutateurs i et I étant dans la position 1 nous faisons une électrolyse du bismuth à -0,5V. Cette électrolyse est mise en route au moment où la tension de l'oscillateur passe par -0,5V. (Ceci peut facilement se voir avec le Luxytrace). L'appareil MECI indique une tension nulle entre A et B. Le Luxytrace marque un courant cathodique à peu près constant en fonction du temps. Après 200 ou 300 secondes d'électrolyse (l'oscillateur repasse par la valeur -0,5 V toutes les 100 secondes) nous mettons simultanément les commutateurs i et I dans la position 2. A ce moment là, l'électrolyse se poursuit encore une vingtaine de secondes pendant que le potentiel varie de -0,5 à environ -0,1V, valeur à laquelle commence à se dessiner le pic de dissolution sur le Luxytrace. Simultanément, l'enregistreur MECI trace une courbe représentée figure N° 23.

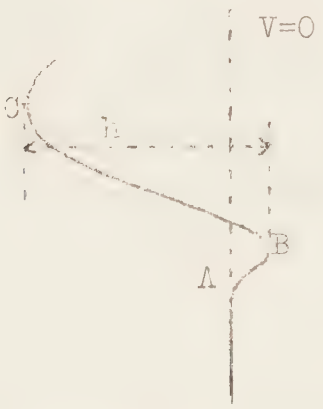


Figure N° 23

Jusqu'au point A nous avons une tension nulle, le point A correspond au temps où I passe de la position 1 à 2. Cette tension augmente alors progressivement jusqu'en B durant les 20 secondes où l'électrolyse se poursuit. Le courant change de sens au moment où se produit la dissolution du dépôt et nous enregistrons la partie BC de la courbe. En C recommence la réduction et le courant change de sens.

La hauteur BC est proportionnelle à l'aire du pic de dissolution dans la mesure où les impuretés électroactives susceptibles d'être réduites ou oxydées entre $\pm$ 0,5 V sont négligeables.

Résultats.

La hauteur BC reste une fonction pratiquement linéaire de la concentration en bismuth aussi longtemps que cette dernière ne dépasse pas 5.10^{-5} ion g/l. (Figure N° 24). La droite ne passe pas par l'origine à cause des impuretés se trouvant en solution.

Les résultats sont plus précis si nous opérons de la manière suivante:

- nous remplaçons la contre-électrode au calomel par une électrode de platine de grande surface (environ $2cm^2$). De cette façon nous évitons le passage éventuel dans la cellule d'ions Cl^- et NO_3^- venant de l'électrode et du pont au moment où la microélectrode est anode.

- au lieu de faire une dissolution lente du dépôt à l'aide de l'oscillateur, nous appliquons brusquement une tension de +0,5 V après l'électrolyse à l'aide d'une pile. Entre les bornes A et B nous enregistrons une tension représentée sur la figure N° 25.

Figure N° 25

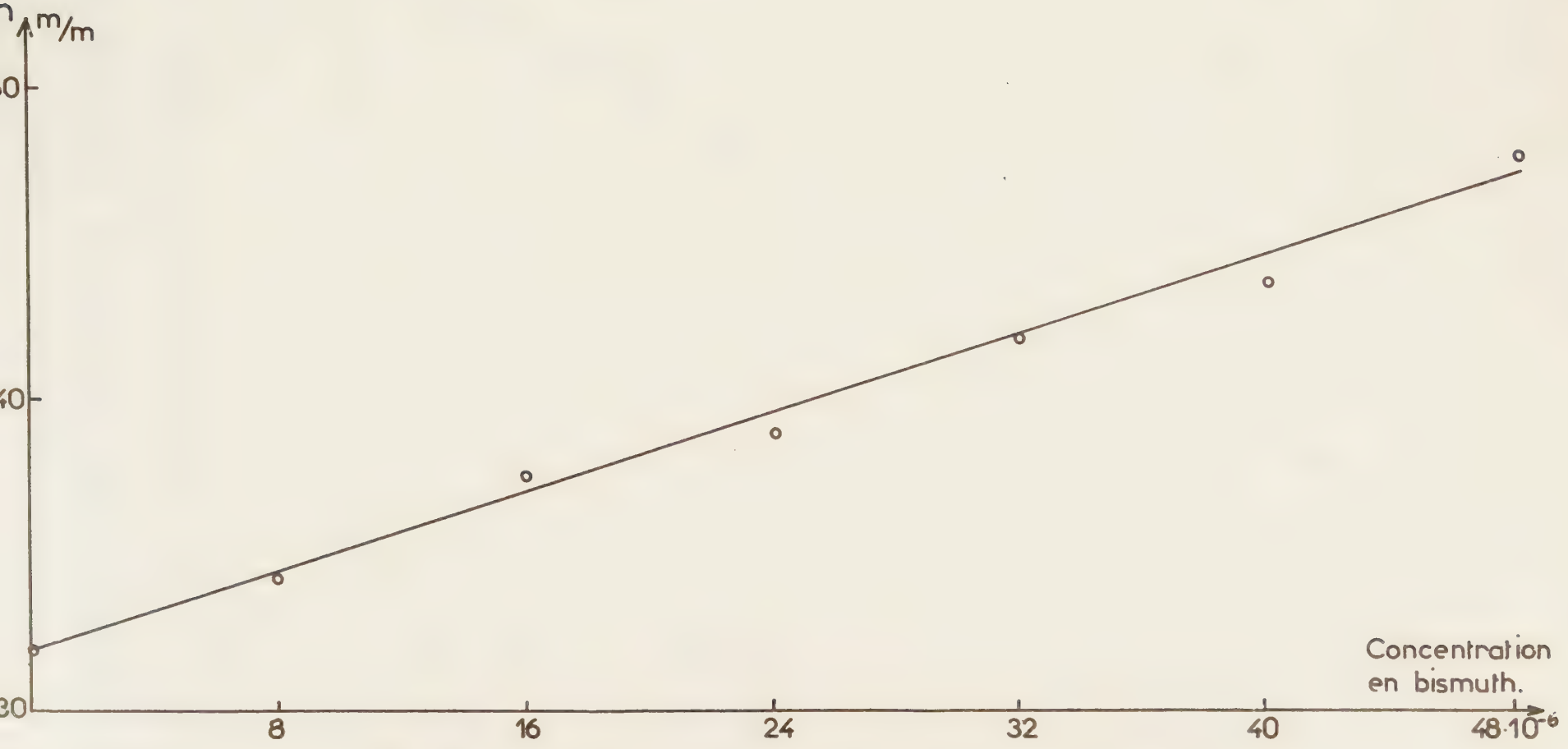


Fig. 24. Electrolyse de Bi en milieu $HClO_4$ N/10

t = 3min 20sec.
h = hauteur de la vague BC
Tension prise sur 2KΩ

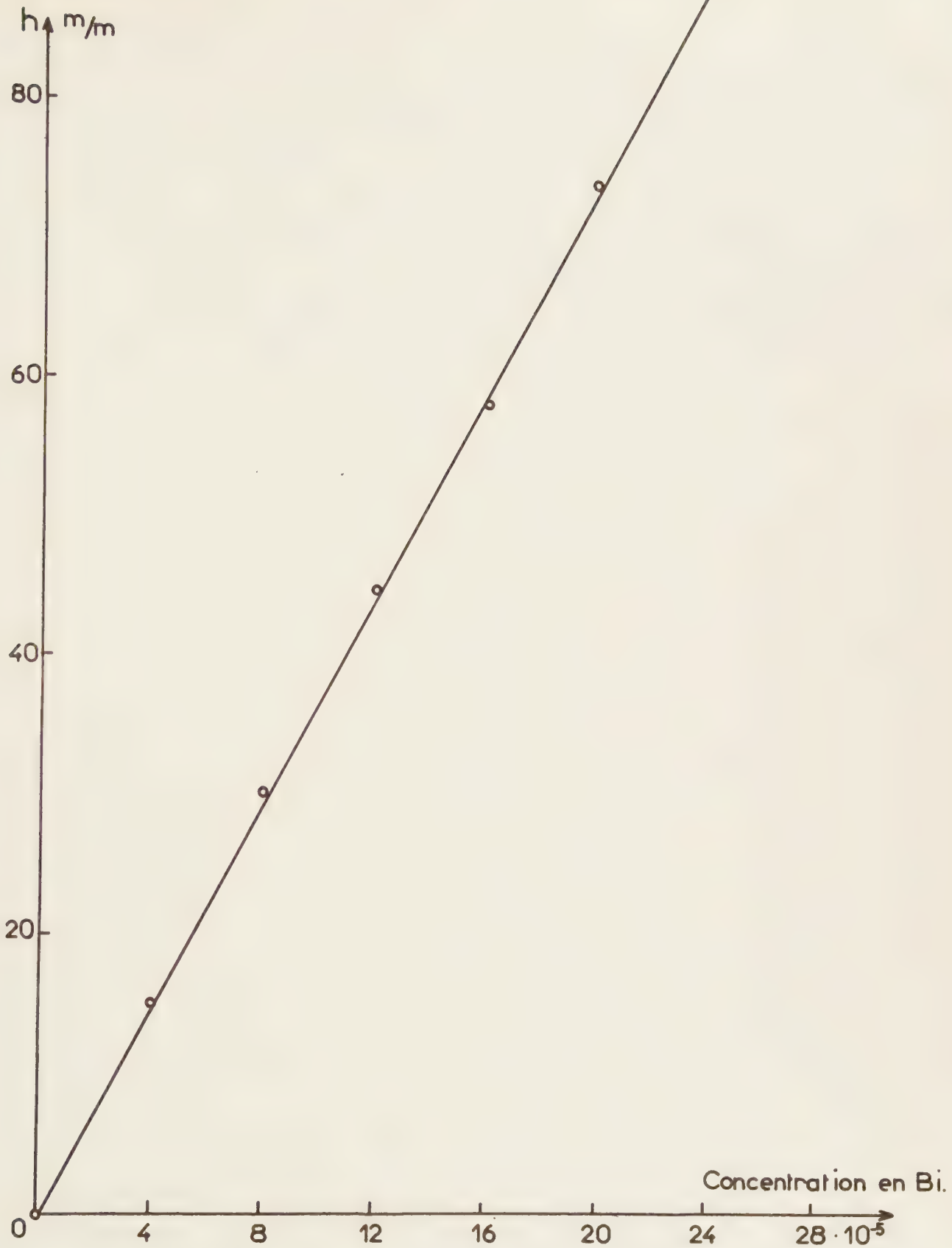


Fig.26. Electrolyse du bismuth en milieu $HClO_4$ N/10

t = 5 min. h = MN Tension prise sur 1KΩ.

Dans ce cas il faut évidemment que I soit mis dans la position 2 quelques fractions de seconde avant i pour que le courant anodique passe totalement dans la capacité.

Nous observons une brusque montée de M en N et un changement de pente très net au point N. Le segment MN est cette fois-ci proportionnel à la concentration de bismuth de façon très satisfaisante comme le montre la figure N° 26 et la droite passe par l'origine.

IV. P A R T I E

D O S A G E S de P_2O_5

A. DOSAGE d'un PHOSPHATE ANALYTIQUEMENT PUR.

1. Cas où la concentration en PO_4^{---} est supérieure à 5.10^{-3} ion g/l.

a) Mode opératoire.

Le phosphate à doser est mis en solution perchlorique. On l'introduit dans la cellule de mesure de façon à avoir environ 50 cc de solution 0,1N en acide perchlorique et 2.10^{-2} en ions PO_4^{---}. En nous plaçant dans les conditions opératoires de la figure N° 16 nous observons l'oscillogramme de la figure N° 27.

Il est légèrement modifié par rapport à celui de la figure N° 16a. La présence des ions PO_4^{---} fait apparaître une bosse assez large à l'endroit où se produit habituellement la redissolution du bismuth. Cette modification est sans doute dûe à des phénomènes d'adsorption à la surface de l'électrode. A l'aide d'une burette on introduit alors dans la solution agitée de phosphate une solution de $Bi(ClO_4)_3$ 0,1 M de titre exactement connu. Nous constatons que les phénomènes d'adsorption diminuent rapidement et nous observons finalement une image identique à celle représentée en 16 b.

b) Résultats.

Pour observer l'apparition du pic de dissolution il faut généralement introduire une goutte de solution de bismuth en excès ce qui correspond à une erreur de 0,2 % sur un volume de 10 cc de réactif. Nous avons fait une série de 10 essais avec une solution de phosphate disodique M/10 "Sörensen" dont le facteur déterminé par gravimétrie est de $0,968 \pm 0,002$. La solution de bismuth M/10 a un facteur de 0,950. Nous introduisons exactement 10 cc de la solution de phosphate et environ 40 cc d'acide perchlorique 0,1N.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

Essais	cc $Bi(ClO_4)_3$	f du phosphate
1.	10,20	0,969
2.	10,18	0,967
3.	10,20	0,969
4.	10,15	0,964
5.	10,18	0,967
6.	10,20	0,969
7.	10,19	0,968
8.	10,16	0,965
9.	10,15	0,964
10.	10,21	0,970

Ces mesures donnent une valeur moyenne de $0,967_2$ avec un écart maximum de 0,3%. Cette valeur est en parfait accord avec le résultat gravimétrique. En faisant la correction de 0,2 %, on trouve un facteur corrigé de 0,965.

En conclusion nous pouvons dire qu'à 0,6 % près, la méthode ci-dessus donne le même résultat que celle qui consiste à précipiter $MgNH_4PO_4$ en vue d'un dosage gravimétrique.

Remarque.

Cette méthode donne des résultats très satisfaisants si les concentrations en phosphate restent supérieures à 5.10^{-3}M dans la cellule. Elle n'est plus applicable à des concentrations inférieures. En effet, la cinétique de la réaction

$$Bi^{+++} + PO_4^{---} \longrightarrow BiPO_4$$

est alors trop lente et le pic de dissolution apparaît dès l'introduction des premières gouttes de réactif. Ce pic disparaît avec le temps au fur et à mesure que se forme le précipité et on peut arriver à déterminer le point

équivalent en l'approchant très lentement. Le but du montage étant de faire un dosage rapide, son emploi ne se justifie plus aux faibles concentrations. Une méthode un peu différente mais forcément plus longue sera décrite dans le paragraphe suivant.

2. Cas où la concentration en PO_4^{---} est inférieure à 5.10^{-3} ion g/l.

Principe.

On précipite le phosphate par un excès de perchlorate de bismuth et on détermine exactement cet excès en faisant une électrolyse suivant la méthode employée pour établir la courbe d'étalonnage N° 26.

Mode opératoire.

Le phosphate en solution perchlorique N/10 est mis dans la cellule de mesure, le volume de la solution étant exactement connu. A l'aide d'une microburette on ajoute une solution de perchlorate de bismuth M/10 jusqu'à apparition persistante d'un pic de dissolution très net sur l'oscillographe. La solution contient alors environ 10^{-4} iong/l de bismuth.

La formation du précipité n'étant pas instantanée, on agite la solution assez vivement pendant une quinzaine de minutes en y faisant barbotter en même temps un courant d'azote afin de bien dégazer la solution. Avant de commencer l'électrolyse il faut bien nettoyer la microélectrode avec un papier filtre humide et on attend que le précipité se soit bien déposé. Un courant d'azote est maintenu au-dessus de la solution. On procède alors à l'électrolyse de la manière déjà indiquée lors de l'étalonnage.

Résultats.

Nous avons préparé une solution de phosphate 10^{-3}M en milieu perchlorique N/10 dont le facteur théorique est de 0,968.

Nous avons fait une série de 8 électrolyses et nous avons trouvé les facteurs suivants:

0,944	0,954
0,948	0,944
0,956	0,956
0,957	0,956

La valeur moyenne est de 0,952.

La méthode donne des résultats à 2 % près, mais étant donné la concentration du phosphate dosé, ils nous paraissent satisfaisants.

B. DOSAGE de l'ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE dans un phosphate naturel ou un engrais.

Nous avons vu, dans la première partie déjà, que deux ions étaient particulièrement gênants, les ions Cl^- et SO_4^{--}.

Signalons tout de suite que l'ion sulfate peut, dans tous les cas, être éliminé quantitativement par un excès de perchlorate de baryum mais cette façon d'opérer ne sera pas appliquée systématiquement car il peut être intéressant de connaître la quantité d'ions SO_4^{--} en présence, notamment dans le cas des superphosphates. L'ion chlorure par contre est doublement gênant: en effet, non seulement il provoque la précipitation d'oxychlorure de bismuth, mais d'autre part, lorsque le potentiel varie dans les limites généralement utilisées, l'ion Cl^- peut être oxydé à l'état de chlore qui attaque l'électrode d'or et l'oscillogramme n'est plus stable. Or, il ne peut être question de l'éliminer par l'ion Ag^+ car l'argent donne un pic de dissolution qui interfère avec le bismuth.

Nous allons passer en revue les différentes possibilités que nous avons envisagées dans le cas d'un engrais quelconque et celles applicables aux engrais de certaines formules.

Remarquons aussi que tous les métaux qui se trouvent dans les engrais ne sont pas gênants à l'oscillographe car ils ne sont pas réduits dans les conditions habituelles. Seul le fer passe de l'état Fe^{+++} à Fe^{++} si bien qu'il n'y a pas de dépôt à l'électrode et par conséquent pas de pic de dissolution. Nous en parlerons dans chaque cas particulier.

I. Dosage d'un phosphate de sodium en présence de chlorure et de sulfate de sodium (ou ammonium).

1) Méthode de séparation par précipitation de $MgNH_4PO_4$.

Principe.

On précipite la totalité des ions PO_4^{---} à l'état de phosphate ammoniacomagnésien. On sépare le précipité par filtration. Le précipité est dissous dans de l'acide perchlorique et on dose le phosphate par le bismtuh suivant la méthode appliquée à un phosphate pur.

Mode opératoire.

Dans un bécher nous introduisons exactement 10 cc de solution de phosphate de sodium M/10 dont le facteur théorique est de 0,968. Nous y ajoutons 10 cc de NaCl et 10 cc de Na_2SO_4 en solution environ M/10.

On introduit alors 5 cc d'une solution de perchlorate de magnésium 0,5 M et 5 cc d'une solution d'ammoniaque 0,5M. Après une vive agitation pour amorcer la précipitation , nous laissons reposer quelques heures. La filtration est alors faite sur une cloche à vide surmontée d'un entonnoir dans lequel s'adaptent des petites rondelles de papier filtre. On lave avec une solution d'ammoniaque 3N pour éliminer quantitativement les ions SO_4^{--} et Cl^-. A l'aide d'une pissette contenant de l'acide perchlorique

0,1N nous faisons passer quantitativement le précipité avec la rondelle de papier filtre dans le bécher qui nous sert de cellule de mesure. Nous dosons avec une solution de $Bi(ClO_4)_3$ 0,1M dont le facteur est 0,950.

Résultats.

Nous avons fait une série de 8 essais récapitulés dans le tableau suivant:

Essais	cc $Bi(ClO_4)_3$	f du phosphate
1.	10,25	0,974
2.	10,20	0,969
3.	10,20	0,969
4.	10,23	0,972
5.	10,20	0,969
6.	10,25	0,974
7.	10,25	0,974
8.	10,25	0,974

Ces mesures donnent une valeur moyenne de 0,972. En faisant la correction habituelle de 0,2 % nous trouvons 0,970.

Conclusion.

Les résultats sont parfaitement corrects, la précision obtenue est de l'ordre de 0,6 %. Le mûrissement du précipité demande plusieurs heures, seul handicap de la méthode.

2. Méthode de séparation par échangeur d'ions.

Nous avons essayé de séparer l'ion phosphate des ions sulfate et chlorure à l'aide d'une résine fortement basique. Les essais ont été faits avec du DOWEX 2 constitué par un copolymère styrène-divinyl-benzène comprenant des groupes ammonium quaternaire. A l'aide d'une solution de soude 4N nous éliminons au préalable tous les ions Cl^- de la colonne. Elle est alors sous la forme basique OH^-.

Mode opératoire.

Sur une colonne formée de 50 cc de résine nous faisons passer une solution obtenue par mélange de 5 cc de phosphate de sodium, 5 cc de sulfate et 5 cc de chlorure de sodium tous exactement M/10. Après lavage à l'eau distillée, on élue avec de la soude normale. La courbe d'élution est déterminée par fractions de 5 cc. Les fractions obtenues sont acidifiées par l'acide perchlorique normal jusqu'à pH 1.

Dosages.

- Le dosage des ions PO_4^{---} est fait à l'oscillographe.
- La détermination des ions SO_4^{--} est faite par dosage en retour de baryum. On précipite le sulfate de baryum par un excès de perchlorate de baryum, l'excès de baryum étant dosé par le complexon en présence de pourpre de phtaléine.
- Le chlorure peut éventuellement être déterminé par potentiométrie à l'aide de nitrate d'argent. L'ion Cl^- est en effet retenu très fortement et il n'est pratiquement pas déplacé par la soude normale. Comme il n'a aucun intérêt, il ne restent plus que le phosphate et le sulfate à séparer.

Résultats.

La courbe d'élution est représentée figure N° 28. Nous disposons là d'une méthode efficace pour enlever les ions Cl^- sans avoir besoin d'introduire un autre réactif. La séparation entre les ions PO_4^{---} et SO_4^{--} n'est pas très nette mais elle pourrait en cas de besoin être facilement améliorée en augmentant la hauteur de la colonne. Ce faible empiètement n'est pas gênant pour faire nos dosages.

- Si on veut seulement doser le phosphate, on fait une élution qui donne la totalité des ions PO_4^{---} en empiètant légèrement sur le sulfate, ce dernier étant ensuite précipité par un excès de perchlorate de baryum avant de faire le dosage par le bismuth.

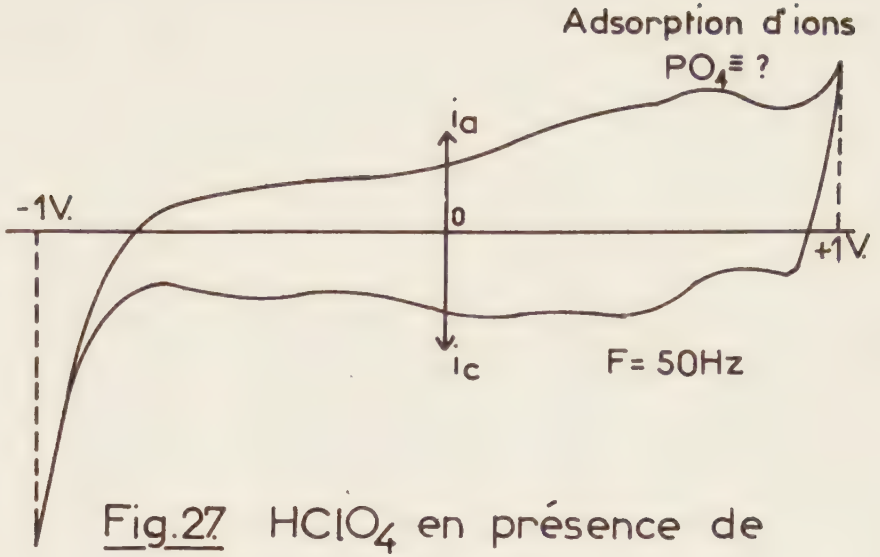


Fig.27 $HClO_4$ en présence de Na_2HPO_4 $\frac{M}{50}$

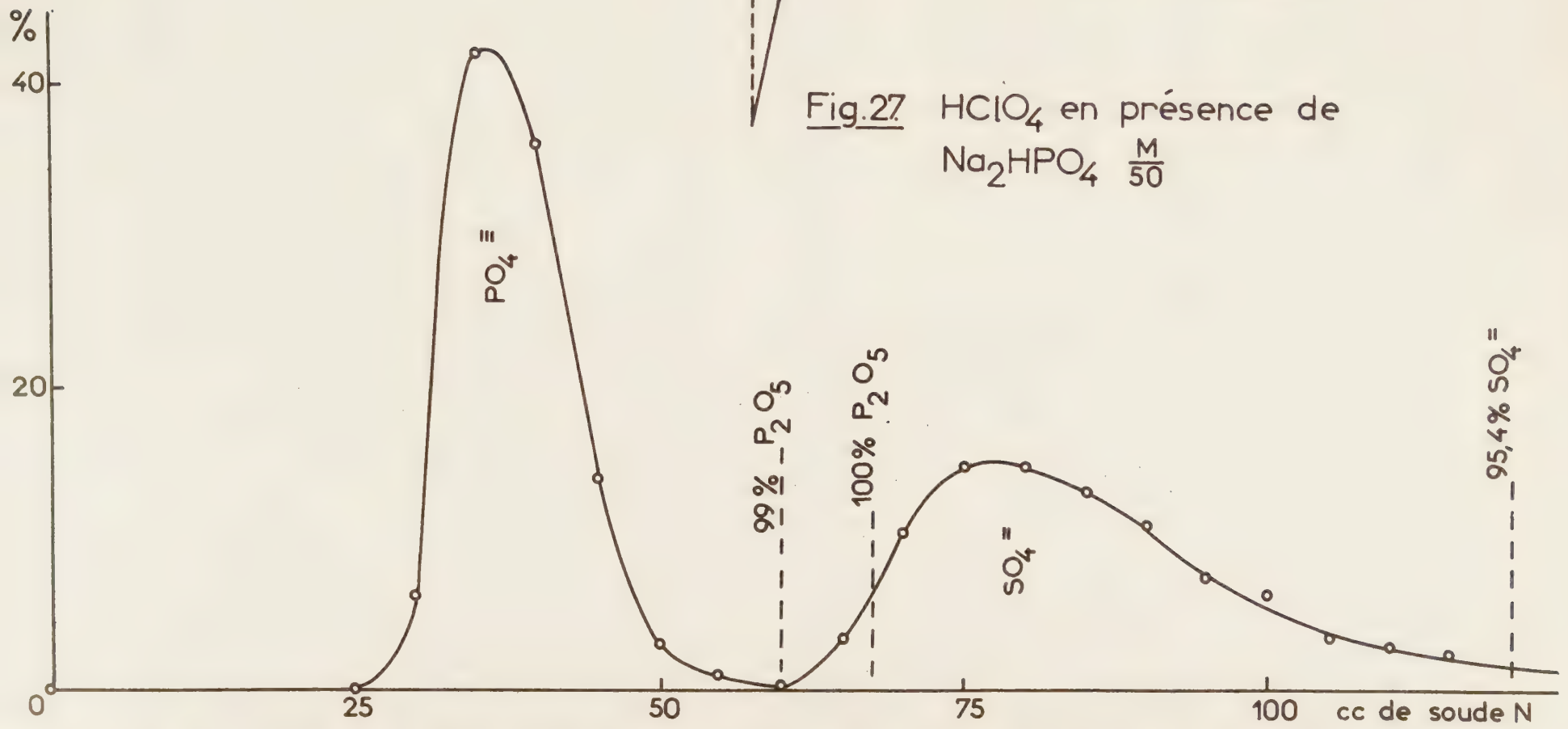


Fig.28. Courbe d'élution des ions $PO_4^{\equiv}$ et $SO_4^{=}$ par la soude normale.

- Si on veut connaître simultanément le phosphate et le sulfate, ont peut éluer la totalité des 2 ions, précipiter le sulfate par un excès de perchlorate de baryum, doser le phosphate par le bismuth à l'oscillographe et évaluer l'excès de baryum par le complexon.

Inconvénients de la méthode.

- La résine n'est pas très stable sous la forme OH^- si bien que la courbe d'élution change avec le temps.
- Le volume de soude à employer est assez grand et les phosphates sont souvent trop dilués à la sortie.
- La méthode n'est pas applicable en présence de métaux tels que le fer, le calcium et l'aluminium qui précipitent à l'état d'hydroxye dans la colonne.

II. Dosage d'un phosphate en présence d'anions SO_4^{--} et Cl^- et de cathions tels que Ca^{++} et Fe^{+++} (cas général de l'engrais).

1) Séparation par précipitation de $MgNH_4PO_4$.

Cette méthode reste applicable à condition de faire la précipitation en milieu citrique. En effet, sans citrate d'ammonium, en même temps que le phosphate ammoniacomagnésien, précipitent les hydroxydes de calcium, de fer et d'aluminium. La solution obtenue a un aspect colloïdal et il est impossible de la filtrer. En milieu citrique tous ces ions sont complexés et le procédé reste applicable.

2) Séparation avec un échangeur d'ions.

Cette méthode reste également valable si la solution est préalablement échangée sur une résine acide pour éliminer les cathions gênants. Nous avons utilisé du Dowex 50 qui est constitué par une chaîne d'hydrocarbures aromatiques à structure tri-dimensionnelle com-

prenant comme groupe actif, des acides sulfoniques nucléaires.

Une difficulté supplémentaire apparaît du fait de l'adsorption d'ions PO_4^{---} sur la résine. Il est en effet très difficile de recueillir la totalité des ions PO_4^{---} en bas de colonne. Nous illustrons ceci par l'analyse d'un engrais de formule 12.12.12. fabriqué par les Houillères de Lorraine.

Résultats.

La méthode Lorenz actuellement utilisée aux Houillères a donné les résultats suivants:

12,76 % P_2O_5	12,88
12,57	12,84
12,72	12,91
12,72	12,82
12,82	12,91

soit la valeur moyenne de 12,79 % de P_2O_5.

Le même engrais dosé par précipitation de $MgNH_4PO_4$ après passage sur la colonne acide, donne les résultats suivants:

11,62 % P_2O_5	11,92
12,06	11,92
11,92	11,77
11,64	11,75

soit la valeur moyenne de 11,82 % de P_2O_5.

Ce résultat est nettement plus faible que le précédent par suite des pertes par adsorption sur la colonne.

Le résultat obtenu par précipitation en milieu citrique est de 12,60 %.

Ce dernier résultat étant considéré comme théorique, nous voyons que la précision ne dépasse pas le pourcent après passage sur la résine Dowex 50.

Conclusion.

Dans le cas d'un engrais du type 12.12.12. où nous sommes obligés de séparer les cathions et les anions, il est préférable de faire la précipitation en milieu citrique.

III. Cas particulier.

1. Dosage d'un phosphate naturel.

Dans les phosphates naturels il n'y a pratiquement pas d'ions sulfate et d'ions chlorure si bien que la méthode voltampérométrique exposée dans ce travail convient parfaitement.

Mode opératoire.

Le phosphate est attaqué à l'acide perchlorique et l'on fait un dosage direct sur une prise de 200 mg de phosphate.

Résultats.

Un échantillon de phosphate naturel des Houillères a donné les valeurs suivantes:

32,47 % P_2O_5
32,40
32,36

En faisant un dosage gravimétrique par $MgNH_4PO_4$ en milieu citrique on obtient les résultats suivants:

32,13 % P_2O_5
31,94
32,10

Les valeurs légèrement plus fortes obtenues par dosage direct peuvent s'expliquer par la présence de traces de chlorure et de sulfate.

2. Dosage d'un superphosphate.

a) Détermination de P_2O_5.

Le superphosphate 2.17.0. des Houillères de Lorraine est obtenu par attaque des phosphates naturels par de l'acide sulfurique. Le produit ne contient pas d'ions Cl^- et la méthode voltampérométrique donne des résultats très rapides. Le superphosphate est mis en solution perchlorique. Après l'élimination des ions SO_4^{--} par addition d'un excès de perchlorate de baryum on trouve:

18,38 % P_2O_5
18,40
18,38

En employant la méthode qui consiste à précipiter MgH_4NPO_4 en milieu citrique, on trouve:

18,34 % P_2O_5
18,34
18,33

Les résultats concordent parfaitement avec les précédents.

b) Détermination des ions SO_4^{--}.

Souvent il peut être intéressant de connaître exactement la quantité de SO_4^{--} dans le produit final pour voir si le doseur d'acide de l'usine fonctionne correctement. Nous avons mis au point la méthode suivante:

Mode opératoire.

On attaque 2,5 g de superphosphate par 50 cc d'acide parchlorique concentré et 50 cc d'eau. On évapore à 10 cc que l'on transvase dans un ballon jaugé de 500. Le produit est entièrement dissous. On en prélève 25 cc qu'on fait passer sur une colonne acide Dowex 50. Après lavage de la colonne on précipite $BaSO_4$ par un excès de perchlorate de baryum M/10 de titre connu. On

dose alors P_2O_5. Nous savons que le résultat en P_2O_5 est trop faible, mais il faut cependant faire le dosage pour éliminer les ions PO_4^{---} qui sont gênants pour doser le baryum car $Ba_3(PO_4)_2$ précipite en milieu ammoniacal concentré. On procède alors au dosage du baryum après addition d'ammoniaque ainsi que d'un volume égal d'éthanol. L'indicateur est le pourpre de phtaléine.

Résultats.

Ils sont exprimés en pourcent de H_2SO_4 dans le superphosphate:

41,55
41,40
41,50

Nous avons fait des essais comparatifs par fusion alcaline. Après élimination du CO_2, nous précipitons $BaSO_4$ en vue d'un dosage gravimétrique. On trouve:

40,13
39,88
40,80

Ces valeurs sont plus faibles, mais nous estimons que les résultats précédents sont plus corrects car il est difficile d'éviter certaines pertes au moment du passage de la masse fondue en solution.

CONCLUSION de la III et IV PARTIE.

Nous avons mis au point une méthode qui permet de faire très rapidement le dosage d'une solution de phosphate si ce dernier est exempt d'ions chlorure et d'ions sulfate et si la concentration en phosphate est supérieure à 5.10^{-3} ion g/l.

L'ion sulfate peut toujours être éliminé par un excès de perchlorate de baryum. La présence d'ions chlorure exige une séparation par échangeur d'ions ou une précipitation

préalable du phosphate ammoniacomagnésien. Dans ce cas la méthode est toujours encore plus rapide que la détermination gravimétrique et les résultats sont d'une précision comparable. S'il y a des ions calcium, fer ou aluminium en présence, il est conseillé de faire la précipitation du phosphate ammoniacomagnésien en milieu citrique et de doser ce dernier par la méthode voltampérométrique. Dans le cas où la concentration est inférieure à 5.10^{-3} ion g/l la cinétique de la réaction de précipitation est trop lente pour employer la méthode oscillographique. On introduit dans ce cas un excès de sel de bismuth, le bismuth en excès étant dosé par une méthode coulométrique.

V. P A R T I E

APPLICATIONS DIVERSES

Le phénomène de dissolution, observé dans le cas du bismuth, est également valable pour d'autres ions réductibles sur une électrode d'or à l'état métallique. C'est le cas du plomb, du cuivre et de l'argent. Nous avons étudié une application relative au plomb et une autre concernant le cuivre.

A. Dosage des ions MoO_4^{--}.

1) Principe.

Il est identique à celui exposé dans le cas du dosage d'un phosphate. Le molybdate est précipité à l'état de molybdate de plomb jusqu'à apparition du pic de dissolution du plomb. La figure N° 29 montre la redissolution du plomb en milieu perchlorique N/10. La concentration est de 2.10^{-4} ion g/l et le potentiel varie entre +1 et -1 volt.

Cependant, la vitesse de précipitation du molybdate de plomb dépend, en fin de réaction, énormément du pH de la solution. Des résultats corrects ont été obtenus en opérant dans une solution à 10 % de formiate de sodium.

2) Résultats.

Les dosages sont faits avec une solution de perchlorate de plomb M/10 (f=0,980) en solution dans l'acide perchlorique. Le facteur du molybdate, déterminé par gravimétrie, est de 0,965. Les pH initial et final de la solution sont respectivement 8 et 6.

Essais	cc $Pb(ClO_4)_2$	f du molybdate
1.	9,87	0,967
2.	9,90	0,970
3.	9,85	0,965
4.	9,90	0,970
5.	9,92	0,972
6.	9,90	0,970
7.	9,85	0,965

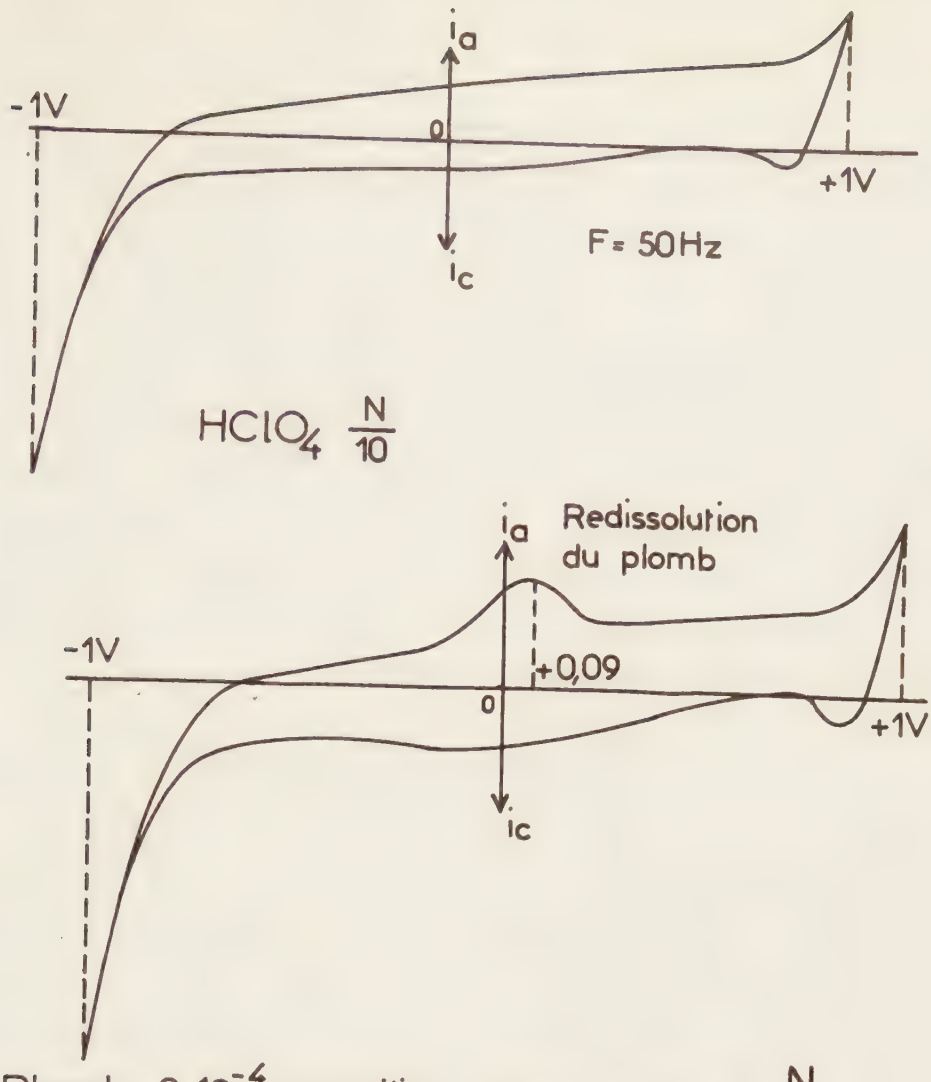


Fig.29. Plomb $2 \cdot 10^{-4}$ en milieu perchlorique $\frac{N}{10}$

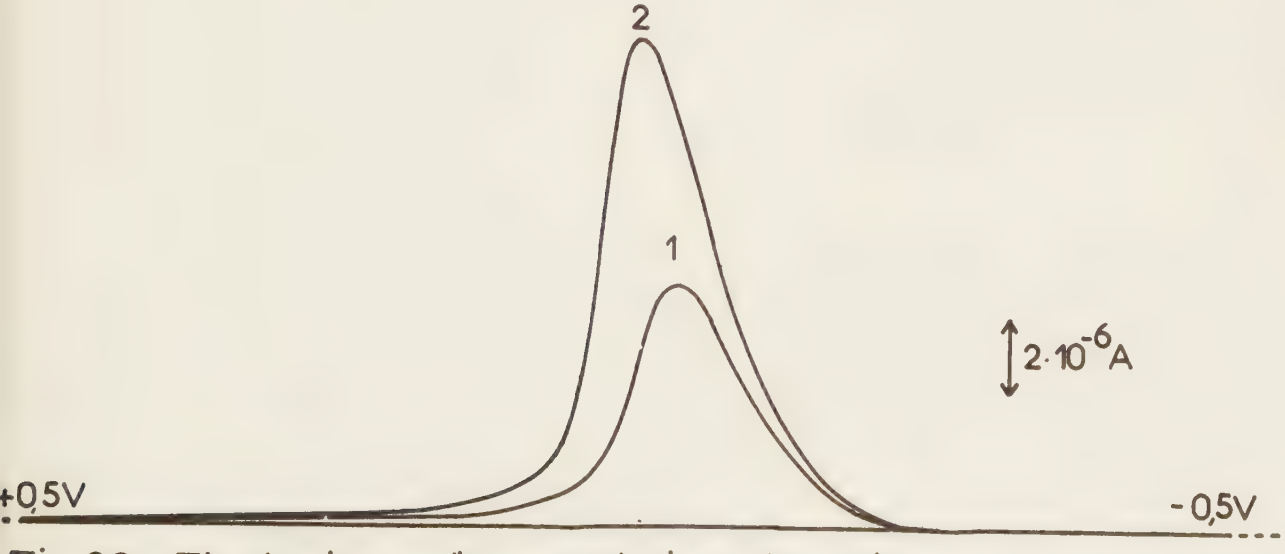


Fig.30. Electrolyse d'une solution de cuivre en milieu NaCl 0,2M

$C = 10^{-5}$ ions g Cu/l

1. Electrolyse 15 minutes.
2. Electrolyse 25 minutes.

Essais	cc $Pb(ClO_4)_2$	f du molybdate
8.	9,90	0,970
9.	9,90	0,970
10.	9,87	0,967

Nous voyons que ces résultats sont parfaitement corrects. La moyenne trouvée est de 0,969 soit 0,967 pour le facteur corrigé. L'écart maximum par rapport à la valeur théorique ne dépasse pas 0,7 %, écart qui est réduit à 0,5 % si on fait la correction habituelle de 0,2 %. Si le dosage est fait en milieu tampon acétique M/5, l'erreur atteint 2 %; elle passe à 3 % si le pH en fin de dosage est égal à 3.

B. Dosage du cuivre à l'état de traces.

1) Principe.

Les ions cuivre sont très bien réduits à l'électrode d'or comme le montre la figure N° 30 où nous avons fait des électrolyses d'une solution de $CuSO_4$ 10^{-5}M, le sel de fond étant du chlorure de sodium. Les électrolyses sont faites comme dans le cas du bismuth à -0,5 V et la redissolution est enregistrée en balayant l'échelle de -0,5 à + 0,5 V. Nous avons adopté ce principe pour faire des dosages de cuivre dans les eaux distillée et permutée du laboratoire, la redissolution étant cependant faite en imposant brusquement 0 volt. On enregistre l'intégrale de la façon déjà indiquée par ailleurs.

2) Mode opératoire.

Nous préparons 3 solutions de NaCl 0,2M respectivement avec de l'eau distillée dont nous disposons au laboratoire, de l'eau permutée et de l'eau permutée qui a été distillée dans un montage en verre rodé. Après avoir bien dégazé la solution dans la cellule, nous faisons une électrolyse durant 5 minutes si bien que le cuivre et d'autres impuretés réductibles à ce potentiel se déposent à l'électrode. Nous enregistrons l'intégrale de dissolution et nous recommen-

çons plusieurs fois la même opération en faisant des additions successives de cuivre à l'aide d'une microburette. L'intégrale est portée en fonction des concentrations (figure N° 31). Cette manipulation est refaite avec les 2 autres solutions de NaCl.

3) Résultats.

Nous obtenons les droites 1, 2 et 3 de la figure N° 31. Comme prévu, ces droites ne passent pas par l'origine à cause du cuivre déjà présent dans les eaux ou le chlorure utilisés.

L'intersection de ces droites avec l'axe des abcisses nous donne la quantité de cuivre qu'il faudrait retrancher de la solution initiale pour que la droite passe par l'origine.(Ce raisonnement suppose qu'il n'y a pas d'autres ions qui se déposent sur l'électrode).

Nous trouvons les valeurs suivantes:

eau distillée habituelle: 26.10^{-6} ion g/l (1,6 mg Cu/l)
eau permutée: 11.10^{-6} " (0,7 ")
eau permutée redistillée: 5.10^{-6} " (0,3 ")

4) Vérification.

Pour voir dans quelle mesure ces résultats correspondent à la quantité de cuivre réellement présente, nous en avons fait le dosage dans les trois solutions étudiées par une méthode spectrophotométrique à l'aide de dithizone.

Mode opératoire.

Nous préparons une solution de dithizone dans du tétrachlorure de carbone (exactement 5 mg/l.) et une solution de dithizonate de cuivre de même concentration. Le dithizonate est obtenu en faisant réagir la dithizone avec un excès de cuivre. L'absorption par la dithizone passe par un maximum à 610 et un minimum à 510 mμ. Celle du dithizonate de cuivre passe par un maximum à 510 mμ.

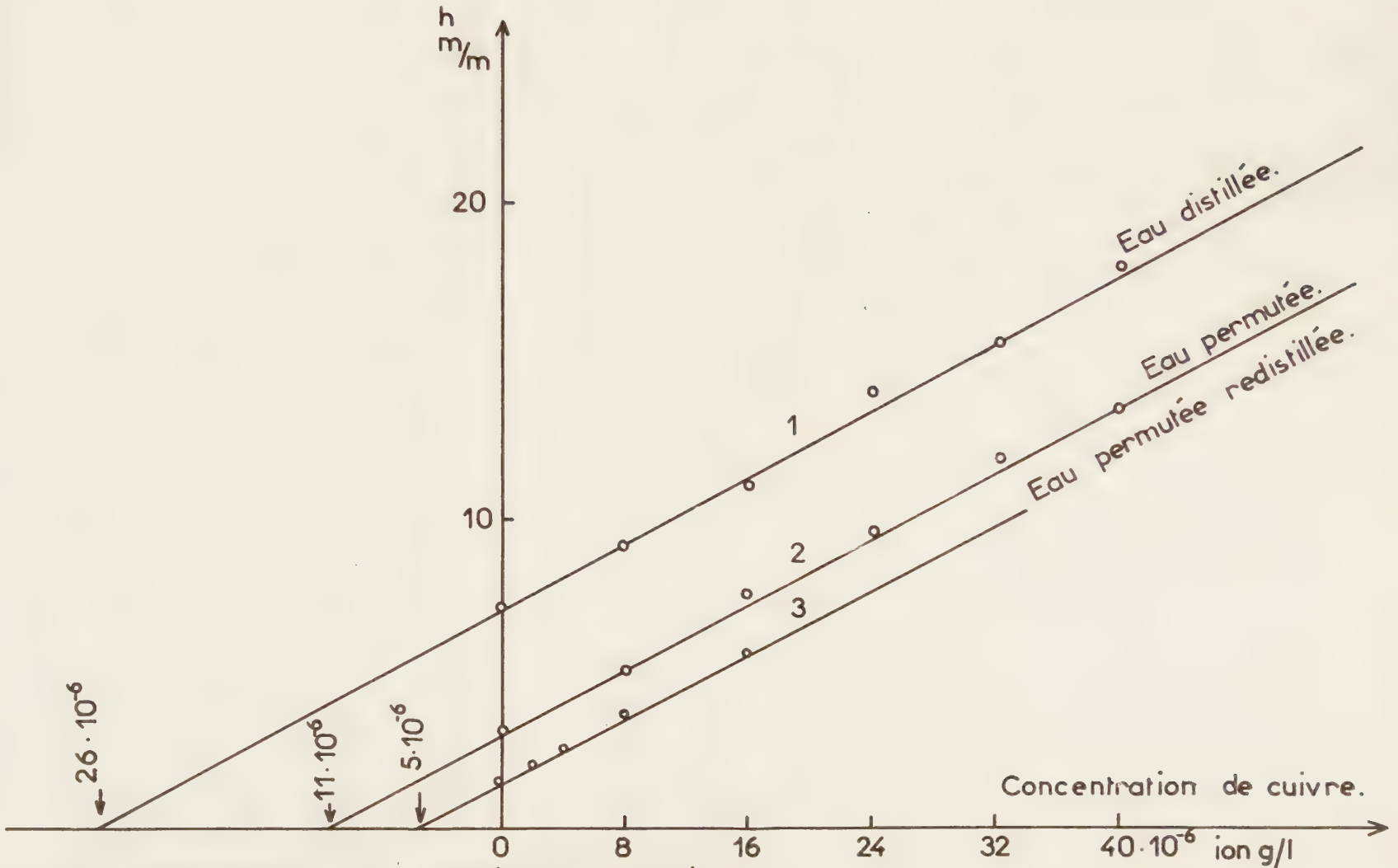


Fig.31. Electrolyse de solutions de cuivre.

Tension prise sur 5 KΩ en série avec 20 MΩ.

La connaissance des deux spectres nous permet de déterminer les coefficients de proportionnalité entre la densité optique et la concentration pour les deux longueurs d'onde considérées. Un mélange quelconque de dithizone et dithizonate de cuivre peut alors être déterminé en résolvant un système de 2 équations à 2 inconnues. On admet l'additivité des densités optiques.

Résultats:

eau distillée habituelle: $27,4.10^{-6}$ ion g/l (1,7 mg Cu/l)
eau permutée: $7,6.10^{-6}$ " (0,5 mg/l.)
eau permutée redistillée: $3,6.10^{-6}$ " (0,2 mg/l.)

5) Conclusion.

Nous ne pouvons pas déduire de ces dosages quelle est la proportion exacte de cuivre déposé à l'électrode par rapport aux autres impuretés électroactives réduites à -0,5 V. Cependant, les valeurs trouvées par spectrophotométrie et l'allure de la courbe de dissolution enregistrée avec le Luxytrace permettent de dire que le dépôt ne renferme pratiquement que du cuivre.

C. Voltampérométrie à une électrode solide dans le cas où il y a dépôt de 2 métaux différents.

Nous examinerons de façon qualitative le cas où il y a du plomb et du bismuth en milieu perchlorique N/10.

L'oscillogramme obtenu à 50 p/s pour une solution 2.10^{-4} en Pb^{++} et en Bi^{+++} est représenté figure N° 32. Les deux pics sont très nettement séparés et se situent respectivement à +0,09 et +0,55 V. La figure N° 33 est obtenue à 0,005 Hz pour des concentrations en bismuth et en plomb respectivement égales à 2.10^{-4} et 8.10^{-4} ion g/l.

Les deux stades successifs de réduction sont visibles figure N° 34 pour des concentrations nettement supérieures, de l'ordre de 2.10^{-3}.

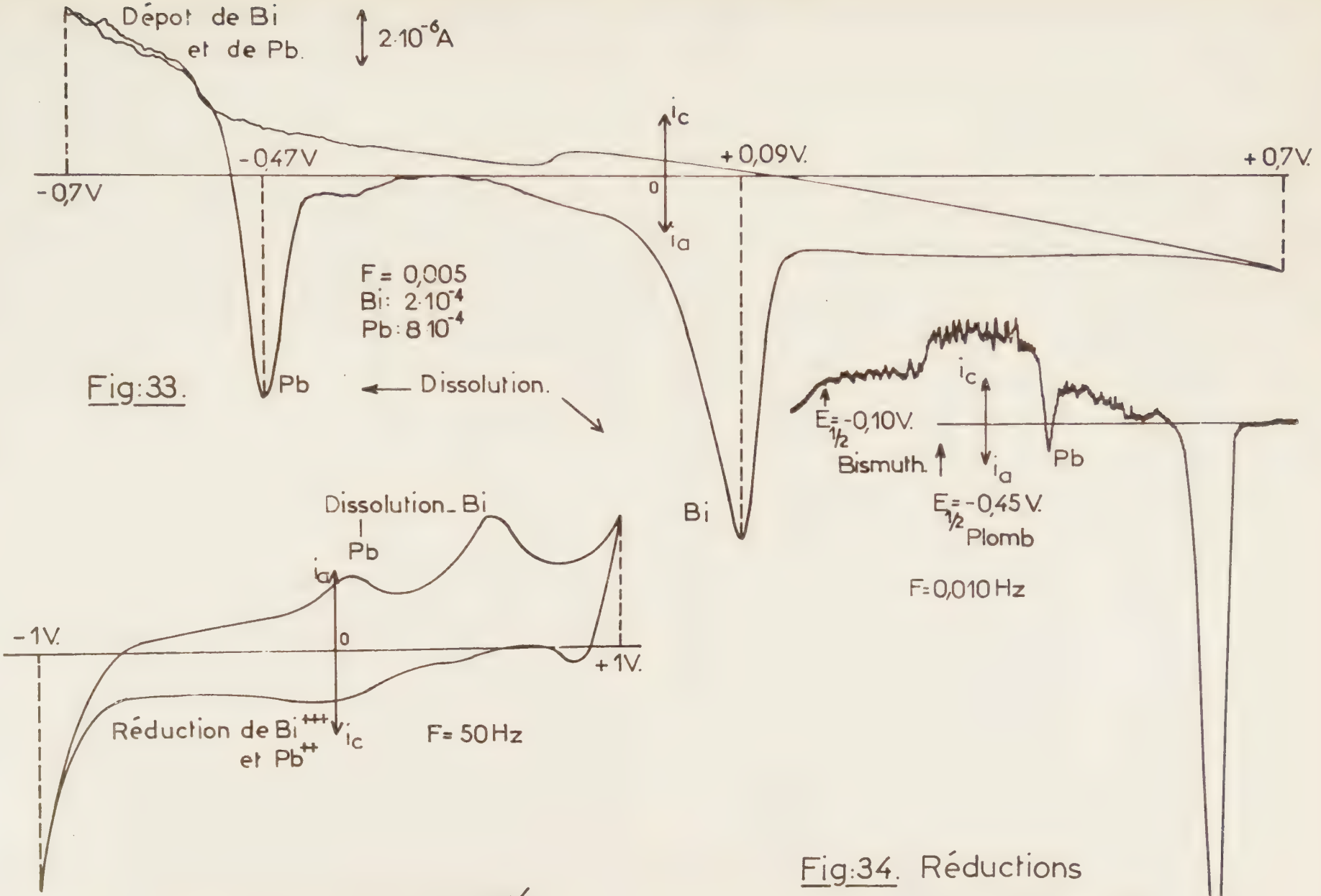


Fig:33.

Fig.32 Plomb et Bismuth $2 \cdot 10^{-4}$ en milieu perchlorure $\frac{M}{10}$

Fig:34. Réductions successives du bismuth et du plomb. $\sim 2 \cdot 10^{-3}$

Conclusions expérimentales:

- La surface du pic de dissolution du bismuth est fonction de la concentration en sel de plomb et inversement.
- Le potentiel au pic de dissolution du bismuth n'est pas le même en présence et en l'absence de plomb.
- La réduction du proton peut être déplacée vers les potentiels négatifs à l'aide de plomb.

Tous ces problèmes mériteraient une étude systématique approfondie qui n'a pas encore été faite.

Pour notre part, nous avons simplement voulu montrer qu'il était possible d'observer séparément la réduction et l'oxydation de 2 ions à une microélectrode solide.

D. Voltampérométrie à intensité imposée.

1) Principe.

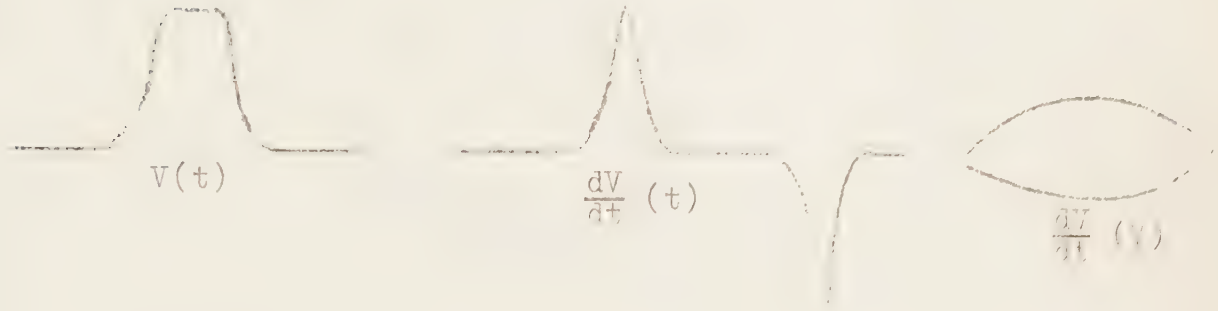
Dans les montages utilisés jusqu'alors nous avons toujours imposé une tension et enregistré l'intensité correspondante. Dans le montage que nous allons décrire maintenant nous allons faire passer une intensité imposée dans la cellule et enregistrer la tension entre l'électrode de travail et une électrode de référence impolarisable au calomel. Si V est la tension de la microélectrode par rapport à l'électrode au calomel, on enregistre généralement les courbes

V en fonction de t

$\frac{dV}{dt}$ " " " "

$\frac{dV}{dt}$ " " " V

Pour un sel de fond non réductible ou oxydable, les courbes ont l'aspect représenté ci-dessous:



Si on introduit un ion réductible les trois croquis prennent théoriquement l'aspect suivant si la réduction a lieu suivant un processus réversible.

2) Montage.

Il est représenté figure N° 35, le potentiostat étant monté en ampérostat par l'introduction d'une résistance de 5000 ohms entre les bornes "référence" et "travail" de l'appareil. La tension prise entre les 2 électrodes est amplifiée et envoyée en Y sur l'oscillographe. En X nous portons l'intensité ou une variable proportionnelle. L'amplificateur permet de dériver la tension V pour le tracé des courbes dV/dt en fonction de t ou de V.

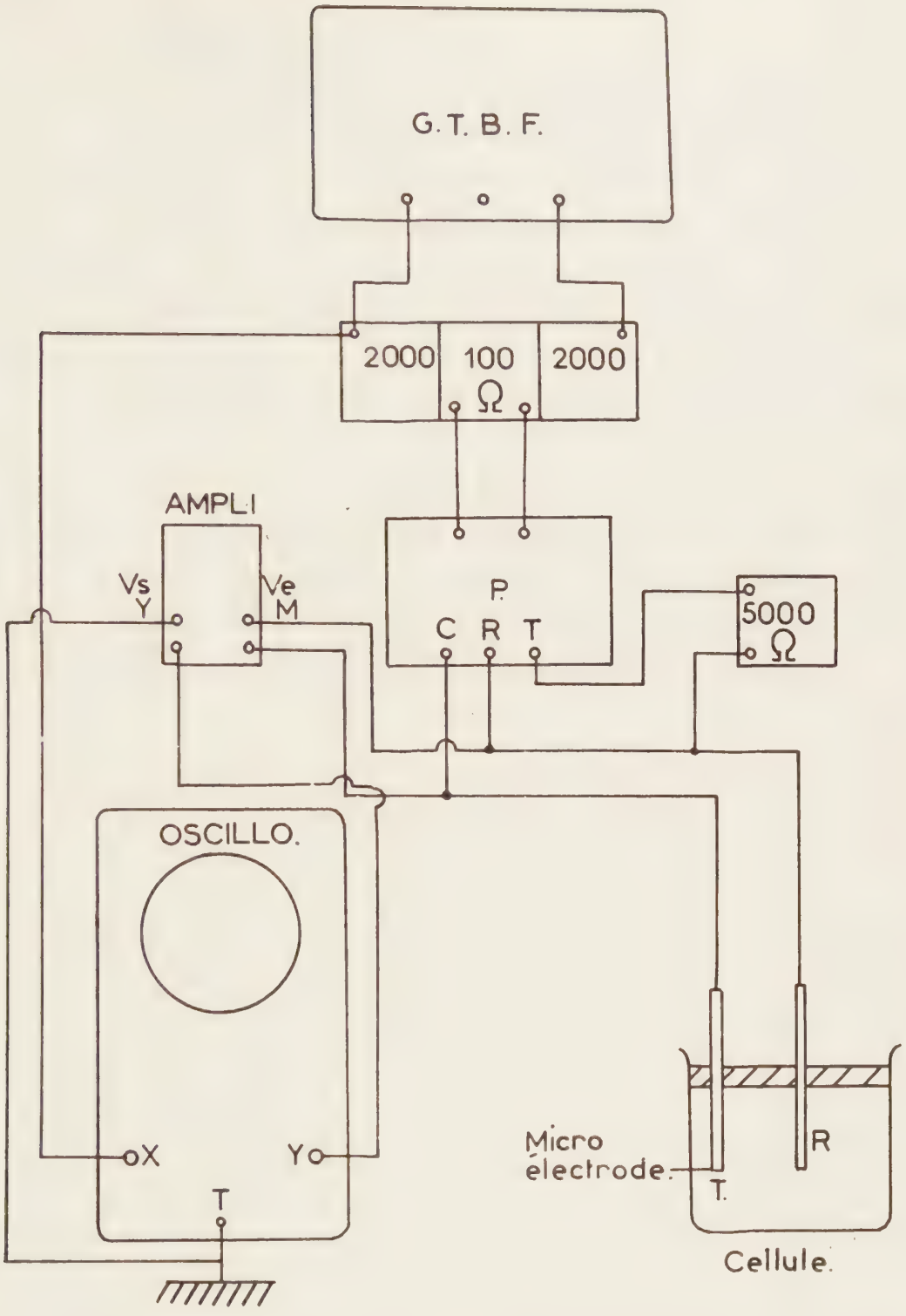


Fig.35. Voltampérométrie à intensité imposée.
Schéma de montage.

3) Résultats.

Nous nous limiterons à montrer quelques enregistrements obtenus avec une intensité qui varie linéairement entre +1 et -1 mA à une fréquence de 50 p/s.

Figure N° 36 Courbe dV/dt,V pour l'acide perchlorique N/10.

Figure N° 37 Courbe dV/dt,V en présence de Bi^{+++} à 5.10^{-5} ion g/l.

Figure N° 38 Courbe dV/dt,V en présence de Bi^{+++} (2.10^{-4}) et Pb^{++} (10^{-4})

Figure N° 39 Courbe dV/dt,t en présence de Bi^{+++} (2.10^{-4})

Ces courbes sont intéressantes du point de vue qualitatif et théorique mais nous avons préféré faire nos dosages par la méthode à tension imposée qui s'avérait plus précise car elle était plus sensible.

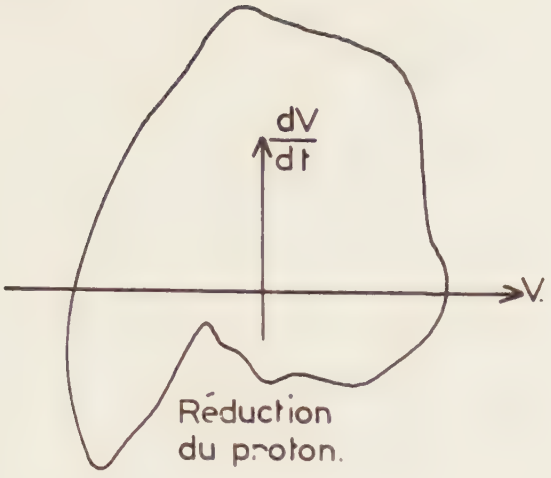


Fig.36. $HClO_4$ $\frac{N}{10}$

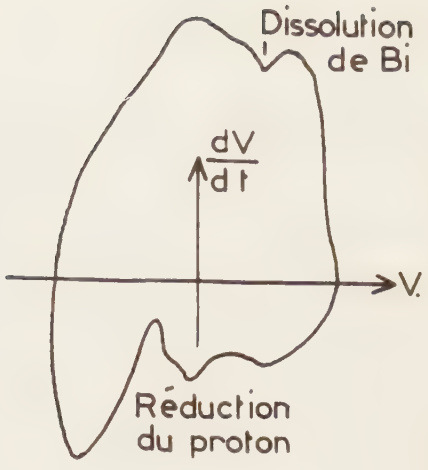


Fig.37. Bismuth $5 \cdot 10^{-5}$ en milieu $HClO_4$ $\frac{N}{10}$

F = 50Hz

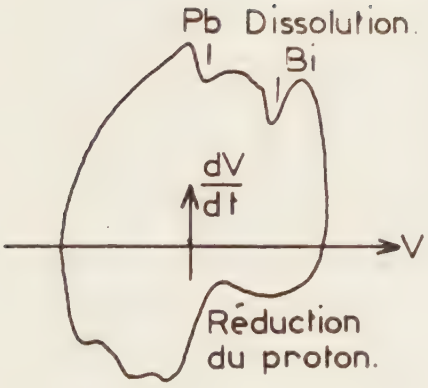


Fig.38. Bismuth et plomb en milieu $HClO_4$ $\frac{N}{10}$
$Bi = 2 \cdot 10^{-4}$ $Pb = 10^{-4}$

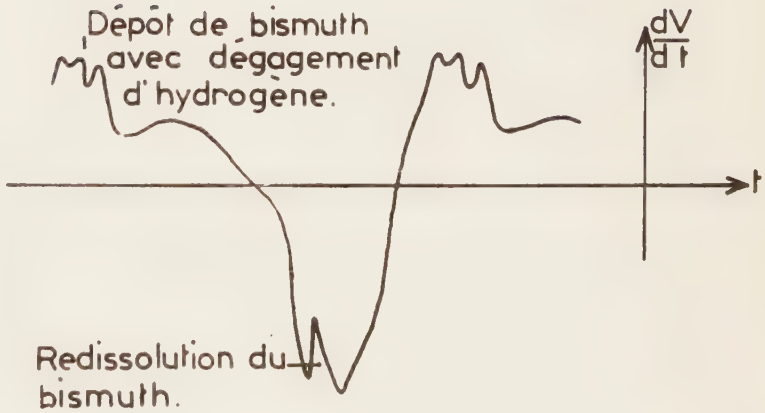


Fig.39. Bismuth $2 \cdot 10^{-4}$ en milieu $HClO_4$ $\frac{N}{10}$

CONCLUSIONS

Nous avons étudié différentes possibilités de doser l'ion phosphorique par le bismuth.

Une première étude à l'électrode à gouttes de mercure nous a conduit à séparer les vagues polarographiques du fer et du bismuth en vue d'un dosage simultané. Ceci a été possible en présence d'acétate de sodium et de complexon III. Le dosage des phosphates qui se fait dans ce cas par un titrage en retour du bismuth exige l'élimination des ions sulfate et chlorure par le baryum et l'argent.

Le travail avec une électrode solide tournante nous a montré que l'entretien de la microélectrode et les difficultés de reproductibilité des phénomènes conduisent à un dosage assez laborieux dont les résultats laissent à désirer.

Nous avons alors mis au point une méthode de voltampérométrie oscillographique avec une microélectrode d'or stationnaire. Le dosage des ions phosphoriques est parfaitement correct et très rapide si la concentration est supérieure à 5.10^{-3} ion g/l et en absence d'ions SO_4^{--} et Cl^-. La concentration ne pose pas de problème pour les engrais en général. Les ions SO_4^{--} sont éliminés par du perchlorate de baryum et les ions Cl^- peuvent être fixés sur une résine basique. Une autre possibilité consiste à précipiter les phosphate ammoniacomagnésien et à le dissoudre dans l'acide perchlorique pour en faire le dosage par le bismuth. Cette méthode qui est valable dans tous les cas, exige quelques heures d'attente pour précipiter tout le phosphate (4 à 5 heures suffisent). Le dosage est alors bien plus rapide que la détermination gravimétrique. Cette méthode a l'avantage de donner le résultat théorique en accord avec la méthode officielle alors que le dosage de Lorenz par le phosphomolybdate emploie une formule empirique.

Pour des concentrations en ions phosphate inférieures à 5.10^{-3}, nous avons mis au point une méthode qui consiste à évaluer l'excès de bismuth par coulométrie.

Enfin, nous avons montré quelques autres applications de la microélectrode d'or (dosage des molybdates, dosage de traces de cuivre).

BIBLIOGRAPHIE

(1). J.S. LIALIKOV
J. Anal. Khim. 1,3 p. 47 (1946)

(2). V.F. TOROPOVA et G.S. IACOVLEVA
J. Anal. Khim. 1,5-6 p. 90 (1946)

(3). KOLTHOFF et COHN
I.E.C. Anal. Ed. p. 412 (1942)

(4). KOLTHOFF
Pharm, Weekblad 59, 205 (1922)

(5). FLATT et BRUENISHOLZ
Anal. Chim. Acta 1, 124 (1947)

(6). HARMS et JANDER
Ang. Chem. 5, 106 (1936)

(7). NEUBERGER
J. Anal. Chem. 116,1 (1936)

(8). O.A. SONGUINA, A.P. VOILOSHINKA, KOZLOVSHII
Izv. Ak. Naouk Khazak. S.S.R. 3 com. 3 - 13 (1953)

(9). AKE OLIN
Acta Chem. Scand. 11, n° 9 (1957)

(10). REILLEY, SCRIBNER, TEMPLE
Anal. Chem. 28, 450 (1956)

(11). SOUCHAY et FAUCHERRE
Anal. Chim. Acta 3, 259 (1949)

(12). SCHWARZENBACH
Die komplexonnitrische Titration

(13). LINGANE
Chem. Reviews 29, 136 (1941)

(14). SALOMON
Z. physik. Chem. 24, 55 (1897) 25, 365 (1898)

(15). GLASTONE et REYNOLDS
Trans. Faraday Soc. 29, 399 (1933)

(16). WILSON et YOUTZ
Ind. Eng. Chem. 15, 603 (1923)

(17). NERNST et MERRIAM
Z. physik. Chem. 52, 235 (1905)

(18). LAITNEN et KOLTHOFF
J. Phys. Chem. 45, 1061 (1941)

(19). SKOBETS
Chem. Abstr. 42, 466 (1948)

(20). SILVERMANN H.P.
Thèse, Stanford University

(21). TSUKAMOTO, KAMBARA, TACHI
Electrochem. Soc. Japon 19, 297 (1951)

(22). FERRET et PHILLIPS
Trans. Faraday Soc. p. 390 (1955)

(23). BAUMANN et SHAIN
Analyt. Chem. p. 305 (1957)

(24). I.M. KOLTHOFF et J. JORDAN
J. Am. Chem. Soc. 74, 480I (1952)

(25). A. SEVCIK
Collection Czechoslov.Chem. Communs 13, 349 (1948)

(26). T. BERZINS et P. DELAHAY
J. Am. Chem. Soc. 75, 555 (1953)

(27). W. KEMULA
Advances in polarography 1, 105 (1960)

(28). I.I. TSAPIV
Zhur. Anal. Khim. 11, 63 (1956)

(29). J. J. HEYROVSKY
Advances in polarography 1, 1 (1960)

Propositions données par la Faculté ou
éventuellement seconde thèse

LES SPECTRES RAMAN ET LEUR APPLICATION A LA DETERMINATION DES STRUCTURES EN CHIMIE MINERALE.

Strasbourg, le 21 mars 1963
Le président de thèse
Jean BYE

VU,
Strasbourg, le 21 mars 1963
LE DOYEN,
pour le Doyen,
l'Assesseur,

J. BRENET

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 22 mars 1963

le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

J.F. ANGELLOZ